

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 2 月 4 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 2 6 7 8 6
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 2 6 7 8 6]

出 願 人 富士写真フイルム株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 9 月 1 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-04800

【提出日】 平成15年 2月 4日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03C 1/498

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 大関 智之

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 岡 裕

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-303809

【出願日】 平成14年10月18日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱現像感光材料、及びその画像形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体の同一面上に感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、還元剤およびバインダーを含有する熱現像感光材料であって、前記感光性ハロゲン化銀が、同一露光波長の光に対して互いに異なる感度を有する少なくとも 2 種を含有し、かつ前記感光性ハロゲン化銀のヨウ化銀含有率が、5 モル%以上 100 モル%以下であることを特徴とする熱現像感光材料。

【請求項 2】 前記感光性ハロゲン化銀のヨウ化銀含有率が、40 モル%以上 100 モル%以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の熱現像感光材料。

【請求項 3】 少なくとも 2 種の前記感光性ハロゲン化銀の感度差が、 $0.31 \log E$ 以上 $1.01 \log E$ 以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の熱現像感光材料。

【請求項 4】 前記熱現像感光材料を露光、熱現像して得られる写真特性曲線での最高濃度が 3.0 以上であり、かつ濃度 0.5 におけるガンマ値が 0.8 以上 1.8 以下であり、濃度 1.0 におけるガンマ値が 2.2 以上 3.8 以下であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【請求項 5】 少なくとも 2 種の前記感光性ハロゲン化銀が、互いに異なる平均粒子サイズを有することを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【請求項 6】 前記感光性ハロゲン化銀の平均粒子サイズが、5 nm 以上 100 nm 以下であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【請求項 7】 少なくとも 2 種の前記感光性ハロゲン化銀の平均粒子サイズの差が、20 nm 以上 100 nm 以下であることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【請求項 8】 1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が更に 1 電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物を含有することを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【請求項 9】 前記感光性ハロゲン化銀の少なくとも 1 種が、化学増感されていることを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【請求項 1 0】 下記一般式 (P O) で表される化合物を含有することを特徴とする請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の熱現像感光材料。

一般式 (P O) : $Q - (Y)_n - C(Z_1)(Z_2)X$

【請求項 1 1】 前記バインダーが、ポリマーラテックスであることを特徴とする請求項 1 ～ 1 0 のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【請求項 1 2】 請求項 1 ～ 1 1 のいずれかに記載の熱現像感光材料を含む一枚のシート感材で、一部が露光されながら、同時に既に露光がなされたシートの一部分で現像が開始されることを特徴とする熱現像感光材料の画像形成方法。

【請求項 1 3】 請求項 1 ～ 1 1 のいずれかに記載の熱現像感光材料を含む一枚のシート感材で、露光と同時乃至露光後 6 0 秒以内のいずれかに熱現像が開始されることを特徴とする熱現像感光材料の画像形成方法。

【請求項 1 4】 請求項 1 ～ 1 1 のいずれかに記載の熱現像感光材料を含む一枚のシート感材で、露光と同時乃至露光後 1 5 秒以内のいずれかに熱現像が開始されることを特徴とする熱現像感光材料の画像形成方法。

【請求項 1 5】 請求項 1 ～ 1 1 のいずれかに記載の熱現像感光材料を含む一枚のシート感材の画像記録装置による画像形成方法であって、

前記画像記録装置が、少なくとも以下の (A) ～ (D) を有することを特徴とする熱現像感光材料の画像形成方法。

(A) 画像データに基づいてレーザ光を走査し、前記熱現像感光材料を露光するレーザ照射部、

(B) 前記レーザ照射部において、前記熱現像感光材料を搬送させる搬送部、

(C) 前記搬送部よりも下流側に配置され、一枚のシート感材の一部分が、前記レーザ照射部によって露光されながら、同時に該シート感材の露光された一部分が、加熱により現像される熱現像部、

(D) 前記搬送部と前記熱現像部との間に設けられ、該搬送部の搬送速度と該熱現像部の搬送速度との速度差により生じる前記熱現像感光材料の撓みを許

容するガイド部。

【請求項 1 6】 前記搬送部の搬送速度を V_1 とし、前記熱現像部の搬送速度を V_2 とした場合、 $0.7 < V_2 / V_1 \leq 1.0$ であることを特徴とする請求項 1 5 に記載の熱現像感光材料の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、感光性の熱現像感光材料（以下、「熱現像感光材料」と称することがある）に関し、更に詳しくは、軟調な諧調を発現し、出力画像の安定した熱現像感光材料、及びその画像形成方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年、医療分野や印刷製版分野において環境保全、省スペースの観点から写真現像処理のドライ化が強く望まれている。これらの分野では、デジタル化が進展し、画像情報をコンピューターに取り込み、保存、そして必要な場合には加工し、通信によって必要な場所で、レーザー・イメージセッターまたはレーザー・イメージャーにより感光材料に出力し、現像して画像をその場で作製するシステムが急速に広がってきている。感光材料としては、高い照度のレーザー露光で記録することができ、高解像度および鮮鋭さを有する鮮明な黒色画像を形成することが必要とされている。このようなデジタル・イメージング記録材料としては、インクジェットプリンター、電子写真など顔料、染料を利用した各種ハードコピーシステムが一般画像形成システムとして流通しているが、医療用画像のように診断能力を決定する画質（鮮鋭度、粒状性、階調、色調）の点、記録スピード（感度）の点で、不満足であり、従来の湿式現像の医療用銀塩フィルムを代替できるレベルに到達していない。

【0 0 0 3】

一方、有機銀塩を利用した熱画像形成システムが、例えば、特許文献 1、2 および非特許文献 1 等に記載されている。特に、熱現像感光材料は、一般に、感光性ハロゲン化銀、還元剤、還元可能な銀塩（例、有機銀塩）、必要により銀の色

調を制御する色調剤を、バインダーのマトリックス中に分散した画像形成層を有している。

【0 0 0 4】

熱現像感光材料は、画像露光後、高温（例えば 8 0 ℃ 以上）に加熱し、ハロゲン化銀あるいは還元可能な銀塩（酸化剤として機能する）と還元剤との間の酸化還元反応により、黒色の銀画像を形成する。酸化還元反応は、露光で発生したハロゲン化銀の潜像の触媒作用により促進される。その結果、露光領域に黒色の銀画像が形成される。熱現像感光材料は、特許文献 3 および特許文献 4 をはじめとする多くの文献に開示され、また、実用的には医療用画像形成システムとして富士メディカルドライイメージャー FM-DP L が発売された。

【0 0 0 5】

この様な有機銀塩を利用した画像形成システムは定着工程がなく、感光材料中に現像に必要なすべての化学物質が組み込まれているため、感光材料の製造後使用されるまでの保存により、未露光部が黒化する”カブリの増加”という生保存性の問題、あるいは、熱現像処理後、画像を室内光などの弱い光の下に放置すると、徐々に未露光部が黒化してくる”プリントアウト”の問題を内在している。

これらカブリおよびプリントアウトを改良する手段として、有機銀塩をコンバージョンすることによって形成したヨウ化銀を利用する方法が特許文献 5 および特許文献 6 等の開示されている。その他ヨウ化銀を利用した感材としては特許文献 7 ～ 1 1 等に記載がある。

【0 0 0 6】

一方、ヨウ化銀含有率の高いハロゲン化銀乳剤は、一般的に感度が低いが、レーザー光のような高照度で書き込むことで低感度の問題も解消され、しかもより少ないエネルギーで画像記録できることがわかった。近年、特に、SHG（Second Harmonic Generator）素子と半導体レーザーを一体化したモジュールや青色半導体レーザーが開発され、短波長領域のレーザー出力装置がクローズアップされてきた。青色半導体レーザーは、高精細の画像記録が可能であること、記録密度の増大、かつ長寿命で安定した出力が得られることから、今後需要が拡大していくことが期待されている。この青色半導体レーザー

の波長において、ヨウ化銀含有率の高いハロゲン化銀乳剤は増感色素を添加することなく感光し、他のハロゲン化銀にはない特徴を有していることも判明した。

【0 0 0 7】

しかし、ヨウ化銀含有率が高い組成のハロゲン化銀を用いることによって、諧調が硬調化するという問題が存在していた。

【0 0 0 8】

このような利点を多く有するヨウ化銀含有率の高いハロゲン化銀乳剤を使いこなすことは、今後の需要に適合した課題であり、熱望されているものでもある。

【0 0 0 9】

【特許文献 1】

米国特許第 3 1 5 2 9 0 4 号明細書

【特許文献 2】

米国特許第 3 4 5 7 0 7 5 号明細書

【特許文献 3】

米国特許 2 9 1 0 3 7 7 号明細書

【特許文献 4】

特公昭 4 3 - 4 9 2 4 号明細書

【特許文献 5】

米国特許 6 1 4 3 4 8 8 号明細書

【特許文献 6】

欧州特許第 0 9 2 2 9 9 5 号明細書

【特許文献 7】

国際公開第 9 7 / 4 8 0 1 4 号明細書

【特許文献 8】

国際公開第 9 7 / 4 8 0 1 5 号明細書

【特許文献 9】

米国特許 6 1 6 5 7 0 5 号明細書

【特許文献 1 0】

特開平 8 - 2 9 7 3 4 5 号明細書

【特許文献 11】

特許第 2785129 号明細書

【非特許文献 1】

D. クロスタボーア (K l o s t e r b o e r) 著「熱によって処理される銀システム (T h e r m a l l y P r o c e s s e d S i l v e r S y s t e m s)」(イメージング・プロセッシーズ・アンド・マテリアルズ (I m a g i n g P r o c e s s e s a n d M a t e r i a l s) N e b l e t t e 第 8 版、J. スタージ (S t u r g e)、V. ウォールワース (W a l w o r t h)、A. シェップ (S h e p p) 編集、第 9 章、第 279 頁、1989 年

【0010】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、前記従来における問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明の課題は、軟調な諧調を発現し、画像ムラの少ない出力画像の安定した熱現像感光材料、及びその画像形成方法を提供することである。

【0011】**【課題を解決するための手段】**

本発明の目的は、以下の熱現像感光材料及び画像形成方法によって達成された。

- (1) 支持体の同一面上に感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、還元剤およびバインダーを含有する熱現像感光材料であって、前記感光性ハロゲン化銀が、同一露光波長の光に対して互いに異なる感度を有する少なくとも 2 種を含有し、かつ前記感光性ハロゲン化銀のヨウ化銀含有率が、5 モル%以上 100 モル%以下であることを特徴とする熱現像感光材料。
- (2) 前記感光性ハロゲン化銀のヨウ化銀含有率が、40 モル%以上 100 モル%以下であることを特徴とする前記 (1) に記載の熱現像感光材料。
- (3) 少なくとも 2 種の前記感光性ハロゲン化銀の感度差が、 $0.3 \log E$ 以上 $1.0 \log E$ 以下であることを特徴とする前記 (1) または (2) に記載の熱現像感光材料。

(4) 前記熱現像感光材料を露光、熱現像して得られる写真特性曲線での最高濃度が3.0以上であり、かつ濃度0.5におけるガンマ値が0.8以上1.8以下であり、濃度1.0におけるガンマ値が2.2以上3.8以下であることを特徴とする前記(1)～(3)のいずれかに記載の熱現像感光材料。

(5) 少なくとも2種の前記感光性ハロゲン化銀が、互いに異なる平均粒子サイズを有することを特徴とする前記(1)～(4)のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【0012】

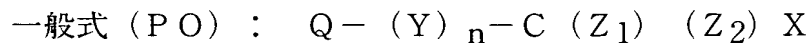
(6) 前記感光性ハロゲン化銀の平均粒子サイズが、5nm以上100nm以下であることを特徴とする前記(1)～(5)のいずれかに記載の熱現像感光材料。

(7) 少なくとも2種の前記感光性ハロゲン化銀の平均粒子サイズの差が、20nm以上100nm以下であることを特徴とする前記(1)～(6)のいずれかに記載の熱現像感光材料。

(8) 1電子酸化されて生成する1電子酸化体が更に1電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物を含有することを特徴とする前記(1)～(7)のいずれかに記載の熱現像感光材料。

(9) 前記感光性ハロゲン化銀の少なくとも1種が、化学増感されていることを特徴とする前記(1)～(8)のいずれかに記載の熱現像感光材料。

(10) 下記一般式(P O)で表される化合物を含有することを特徴とする前記(1)～(9)のいずれかに記載の熱現像感光材料。



(11) 前記バインダーが、ポリマーラテックスであることを特徴とする前記(1)～(10)のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【0013】

(12) 前記(1)～(11)のいずれかに記載の熱現像感光材料を含む一枚のシート感材で、一部が露光されながら、同時に既に露光がなされたシートの一部分で現像が開始されることを特徴とする熱現像感光材料の画像形成方法。

(13) 前記(1)～(11)のいずれかに記載の熱現像感光材料を含む一

枚のシート感材で、露光と同時乃至露光後 60 秒以内のいずれかに熱現像が開始されることを特徴とする熱現像感光材料の画像形成方法。

(14) 前記(1)～(11)のいずれかに記載の熱現像感光材料を含む一枚のシート感材で、露光と同時乃至露光後 15 秒以内のいずれかに熱現像が開始されることを特徴とする熱現像感光材料の画像形成方法。

(15) 前記(1)～(11)のいずれかに記載の熱現像感光材料を含む一枚のシート感材の画像記録装置による画像形成方法であって、

前記画像記録装置が、少なくとも以下の(A)～(D)を有することを特徴とする熱現像感光材料の画像形成方法。

(A) 画像データに基づいてレーザ光を走査し、前記熱現像感光材料を露光するレーザ照射部、

(B) 前記レーザ照射部において、前記熱現像感光材料を搬送させる搬送部、

(C) 前記搬送部よりも下流側に配置され、一枚のシート感材の一部が、前記レーザ照射部によって露光されながら、同時に該シート感材の露光された一部分が、加熱により現像される熱現像部、

(D) 前記搬送部と前記熱現像部との間に設けられ、該搬送部の搬送速度と該熱現像部の搬送速度との速度差により生じる前記熱現像感光材料の撓みを許容するガイド部。

(16) 前記搬送部の搬送速度を V_1 とし、前記熱現像部の搬送速度を V_2 とした場合、 $0.7 < V_2 / V_1 \leq 1.0$ であることを特徴とする前記(15)に記載の熱現像感光材料の画像形成方法。

【0014】

ヨウ化銀含有率が高いハロゲン化銀は、上述のように一般的に感度が低い、カブリやプリントアウトなどの発生が抑えられ、かつ青色レーザー光において増感色素を添加することなく感光するなどの独特な性質を有するため、臭化銀からなるハロゲン化銀やヨウ化銀含有率の低いハロゲン化銀において用いられていた階調の軟調化の手法が応用できるかについての知見は全く存在していなかった。

一方、軟調な階調を呈する画像において、カブリやプリントアウトなどの発生

を抑え、安定的に出力できる熱現像感光材料については、カブリ防止剤の添加などにより対処していたが、十分な性能を発揮しているとは言い難く、更なる改良が望まれていた。そこで、本発明者はハロゲン化銀のヨウ化銀含有率を高くするという手法により、カブリやプリントアウトの発生などの従来の問題点を解決しようと試みた。

ここで、本発明者は、ヨウ化銀含有率が高いハロゲン化銀とカブリ防止剤として用いられるポリハロゲンとの組み合わせでは、階調をより硬調化させるという問題が内在していることを明らかにし、軟調な階調を呈する従来熱現像感光材料のうち、ハロゲン化銀のみを単に変更したのでは、目的熱現像感光材料を得ることが困難であることを見出し、本発明に至った。

さらに、本発明熱現像感光材料において安定な出力画像を得るためには、上記（１２）～（１６）の発明が極めて有効的であることを見出した。

以下に本発明を詳細に説明する。

【 0 0 1 5 】

【発明の実施の形態】

ヨウ化銀含有率が高いハロゲン化銀を含有し、かつ軟調な階調を呈する熱現像感光材料を得るためには、同一露光波長に対して異なる感度を有する少なくとも２種のハロゲン化銀を含有することが重要である。

本発明においてハロゲン化銀の感度を変化させるためには、例えば添加量を変える、平均粒子サイズを変える、化学増感の方法や熟成程度を変化させる、またはハロゲン化銀に吸着させる分光増感色素の種類や添加量を変化させる、等があるが、どのような方法を用いてもかまわない。

例えば、１）ハロゲン化銀の粒径分布を変化させる、２）異なる粒子サイズを有するハロゲン化銀を用いる、３）ハロゲン化銀の化学増感の方法を変更する、４）ハロゲン化銀に加える重金属を調整する、５）ハロゲン化銀に吸着させる分光増感色素の種類や添加量を変化させる、６）ハロゲン化銀のハロゲン組成（ハロゲン種、比率）を変更すること等により、互いに感度の異なるハロゲン化銀を調整することができる。

【 0 0 1 6 】

ハロゲン化銀の粒径分布については、例えば、粒径の異なる2種類以上のハロゲン化銀を混合して使用したり、粒径分布の広いハロゲン化銀を使用したりする方法を用いることができる。また、粒径の異なる2種類以上のハロゲン化銀を異なる2層の画像形成層に塗設することも好ましく用いられる。

ハロゲン化銀の増感方法については、例えば、化学増感させたハロゲン化銀と未化学増感のハロゲン化銀とを混合して用いたり、化学増感剤の種類や化学増感の度合いが異なる2種類以上のハロゲン化銀を混合して使用したり、あるいは、異なる2層の画像形成層に塗設することも好ましく用いられる。

ハロゲン化銀に重金属を加える方法については、例えば、重金属の種類や添加量を変更したり、重金属の種類と添加量の異なるハロゲン化銀を2種類以上混合して使用したり、異なる2層の画像形成層に塗設すること等が挙げられる。

また、分光増感色素の種類や添加量が異なる2種類以上のハロゲン化銀を混合して使用したり、異なる2層の画像形成層に塗設することも好ましく用いられる。

ハロゲン化銀のハロゲン組成が異なる2種類以上のハロゲン化銀を混合して使用したり、異なる2層の画像形成層に塗設することも好ましく用いられる。

【0017】

上記のように、異なる感度を有するハロゲン化銀を調製し、このハロゲン化銀を少なくとも2種含有した熱現像感光材料であることが、本発明において重要である。

このとき、少なくとも2種の前記感光性ハロゲン化銀の感度差は $0.31 \log E$ 以上 $1.01 \log E$ 以下であることが好ましい。より好ましくは、 $0.31 \log E$ 以上 $0.61 \log E$ 以下である。ここで、 $\log E$ とは、露光量の常用対数を表している。

【0018】

以下に、熱現像感光材料の組成について詳細に説明し、これらの化合物が色調に与える影響を記載する。

【0019】

1. 感光性ハロゲン化銀

1) ハロゲン組成

本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀は、ヨウ化銀含有率が5モル%以上100モル%以下と高い組成のものであることが重要である。残りは特に制限はなく、塩化銀、臭化銀またはチオシアン酸銀や磷酸銀などの有機銀塩から選ぶことができるが、特に臭化銀、塩化銀であることが好ましい。この様なヨウ化銀含有率が高い組成のハロゲン化銀を用いることによって、現像処理後の画像保存性、特に光照射によるカブリの増加が著しく小さい好ましい熱現像感光材料が設計できる。

【0020】

さらに、ヨウ化銀含有率が40モル%以上100モル%以下であると好ましく、特に80モル%以上100モル%以下であることが処理後の光照射に対する画像保存性の観点では極めて好ましい。

【0021】

粒子内におけるハロゲン組成の分布は均一であってもよく、ハロゲン組成がステップ状に変化したものでもよく、或いは連続的に変化したものでもよい。また、コア/シェル構造を有するハロゲン化銀粒子も好ましく用いることができる。構造として好ましいものは2～5重構造であり、より好ましくは2～4重構造のコア/シェル粒子を用いることができる。コア部のヨウ化銀含有率が高いコア高ヨウ化銀構造、またはシェル部のヨウ化銀含有率が高いシェル高ヨウ化銀構造も好ましく用いることができる。また、粒子の表面にエピタキシャル部分とした塩化銀や臭化銀を局在させる技術も好ましく用いることができる。

【0022】

2) 粒子サイズ

本発明に用いる高ヨウ化銀のハロゲン化銀については、粒子サイズは特に重要である。ハロゲン化銀のサイズが大きいと、必要な最高濃度を達成するために必要なハロゲン化銀の塗布量が増加する。本発明者は、本発明で好ましく用いられるヨウ化銀含有率の高い組成のハロゲン化銀は、その塗布量が多いと現像が著しく抑制され低感化するとともに現像の時間に対する濃度安定性が悪化し好ましくなく、そのため一定以上の粒子サイズでは所定の現像時間で最高濃度が得られな

いことを見出した。一方、その添加量を制限すればヨウ化銀ながら十分な現像性を有することを発見した。

【0023】

この様に高ヨウ化銀を用いた場合、十分な最高光学濃度を達成するためには、ハロゲン化銀粒子のサイズは従来の臭化銀や低ヨウド含量のヨウ臭化銀に比べて十分に小さいことが必要である。好ましいハロゲン化銀の粒子サイズは5 nm以上100 nm以下であり、さらに5 nm以上70 nm以下であることが好ましい。特に好ましくは5 nm以上55 nm以下である。ここでいう粒子サイズとは、電子顕微鏡により観察した投影面積と同面積の円像に換算したときの直径の平均をいう。

粒子サイズの異なるハロゲン化銀を混合して使用する場合でも、各々独立にハロゲン化銀の粒子サイズは上記の範囲であることが好ましい。さらに粒子サイズの異なるハロゲン化銀を使用する場合には、少なくとも2種の前記感光性ハロゲン化銀の平均粒子サイズの差が20 nm以上100 nm以下であることが好ましい。より好ましくは、30 nm以上80 nm以下である。上述のように、粒子サイズは、感度に大きな影響を与えるパラメータであり、特に本発明のようにヨウ化銀含有率の高いハロゲン化銀では、その制御は重要である。

【0024】

3) 塗布量

2種以上のハロゲン化銀粒子を合計した塗布量は、後述する非感光性有機銀塩の銀1モルに対して0.5モル%以上15モル%以下、好ましくは0.5モル%以上12モル%以下、10モル%以下であることがさらに好ましい。1モル%以上9モル%以下であることがより好ましく、特に好ましくは1モル%以上7モル%以下である。本発明者の見出したヨウ化銀含有率の高い組成のハロゲン化銀による著しい現像抑制を押さえるためには、この添加量の選択は極めて重要である。

【0025】

4) 粒子形成方法

感光性ハロゲン化銀の形成方法は当業界ではよく知られており、例えば、リサ

ーチディスクロージャー 1978 年 6 月の第 17029 号、および米国特許第 3,700,458 号に記載されている方法を用いることができるが、具体的にはゼラチンあるいは他のポリマー溶液中に銀供給化合物及びハロゲン供給化合物を添加することにより感光性ハロゲン化銀を調製し、その後で有機銀塩と混合する方法を用いる。また、特開平 11-119374 号公報の段落番号 0217~0224 に記載されている方法、特開平 11-352627 号、特願 2000-42336 号記載の方法も好ましい。

【0026】

5) 粒子形状

ハロゲン化銀粒子の形状としては立方体粒子、八面体粒子、14 面体粒子、12 面体粒子、平板状粒子、球状粒子、棒状粒子、ジャガイモ状粒子等を挙げることができる。とくに、12 面体粒子、14 面体粒子、と平板状粒子が好ましい。ヨウ化銀含有率の高い組成のハロゲン化銀は、複雑な形態を取り得るが、好ましい形態は例えば、R. L. JENKINS et al. J of Phot. Sci. Vol. 28 (1980) の p164-Fig1 に示されているような接合粒子が挙げられる。同 Fig. 1 に示されているような平板上粒子も好ましく用いられる。ハロゲン化銀粒子のコーナーが丸まった粒子も好ましく用いることができる。感光性ハロゲン化銀粒子の外表面の面指数（ミラー指数）については特に制限はないが、分光増感色素が吸着した場合の分光増感効率が高い [100] 面の占める割合が高いことが好ましい。その割合としては 50% 以上が好ましく、65% 以上がより好ましく、80% 以上が更に好ましい。ミラー指数 [100] 面の比率は増感色素の吸着における [111] 面と [100] 面との吸着依存性を利用した T. Tani; J. Imaging Sci., 29, 165 (1985 年) に記載の方法により求めることができる。

【0027】

6) 重金属

本発明における感光性ハロゲン化銀粒子は、周期律表（第 1~18 族までを示す）の第 8 族~第 10 族の金属または金属錯体を含有することができる。周期律表の第 8 族~第 10 族の金属または金属錯体の中心金属として好ましくは、ロジ

ウム、ルテニウム、イリジウムである。これら金属錯体は1種類でもよいし、同種金属及び異種金属の錯体を2種以上併用してもよい。好ましい含有率は銀1モルに対し 1×10^{-9} モルから 1×10^{-3} モルの範囲が好ましい。これらの重金属や金属錯体及びそれらの添加法については特開平7-225449号、特開平11-65021号段落番号0018~0024、特開平11-119374号段落番号0227~0240に記載されている。

【0028】

本発明においては、六シアノ金属錯体を粒子最表面に存在させたハロゲン化銀粒子が好ましい。六シアノ金属錯体としては、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Rh}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Re}(\text{CN})_6]^{3-}$ などが挙げられる。本発明においては六シアノFe錯体が好ましい。

【0029】

六シアノ金属錯体は、水溶液中でイオンの形で存在するので対陽イオンは重要ではないが、水と混和しやすく、ハロゲン化銀乳剤の沈澱操作に適合しているナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオンおよびリチウムイオン等のアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、アルキルアンモニウムイオン（例えばテトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラプロピルアンモニウムイオン、テトラ（n-ブチル）アンモニウムイオン）を用いることが好ましい。

【0030】

六シアノ金属錯体は、水の他に水と混和しうる適当な有機溶媒（例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類等）との混合溶媒やゼラチンと混和して添加することができる。

【0031】

六シアノ金属錯体の添加量は、銀1モル当たり 1×10^{-5} モル以上 1×10^{-2} モル以下が好ましく、より好ましくは 1×10^{-4} モル以上 1×10^{-3} モル以下である。

【 0 0 3 2 】

六シアノ金属錯体をハロゲン化銀粒子最表面に存在させるには、六シアノ金属錯体を、粒子形成に使用する硝酸銀水溶液を添加終了した後、硫黄増感、セレン増感およびテルル増感のカルコゲン増感や金増感等の貴金属増感を行う化学増感工程の前までの仕込工程終了前、水洗工程中、分散工程中、または化学増感工程前に直接添加する。ハロゲン化銀微粒子を成長させないためには、粒子形成後速やかに六シアノ金属錯体を添加することが好ましく、仕込工程終了前に添加することが好ましい。

【 0 0 3 3 】

尚、六シアノ金属錯体の添加は、粒子形成をするために添加する硝酸銀の総量の 9 6 質量%を添加した後から開始してもよく、9 8 質量%添加した後から開始するのがより好ましく、9 9 質量%添加した後が特に好ましい。

これら六シアノ金属錯体を粒子形成の完了する直前の硝酸銀水溶液を添加した後に添加すると、ハロゲン化銀粒子最表面に吸着することができ、そのほとんどが粒子表面の銀イオンと難溶性の塩を形成する。この六シアノ鉄 (II) の銀塩は、AgI よりも難溶性の塩であるため、微粒子による再溶解を防ぐことができ、粒子サイズが小さいハロゲン化銀微粒子を製造することが可能となった。

【 0 0 3 4 】

さらに本発明に用いられるハロゲン化銀粒子に含有することのできる金属原子 (例えば $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$)、ハロゲン化銀乳剤の脱塩法や化学増感法については特開平 1 1 - 8 4 5 7 4 号段落番号 0 0 4 6 ~ 0 0 5 0、特開平 1 1 - 6 5 0 2 1 号段落番号 0 0 2 5 ~ 0 0 3 1、特開平 1 1 - 1 1 9 3 7 4 号段落番号 0 2 4 2 ~ 0 2 5 0 に記載されている。

【 0 0 3 5 】**7) ゼラチン**

本発明に用いる感光性ハロゲン化銀乳剤に含有されるゼラチンとしては、種々のゼラチンが使用することができる。感光性ハロゲン化銀乳剤の有機銀塩含有塗布液中での分散状態を良好に維持するために、分子量は、5 0 0 ~ 6 0, 0 0 0 の低分子量ゼラチンを使用することが好ましい。これらの低分子量ゼラチンは粒

子形成時あるいは脱塩処理後の分散時に使用してもよいが、脱塩処理後の分散時に使用することが好ましい。

【0036】

8) 化学増感

本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀は、未化学増感でもよいが、カルコゲン増感法、金増感法、還元増感法の少なくとも1つの方法で化学増感されるのが好ましい。カルコゲン増感法としては、硫黄増感法、セレン増感法およびテルル増感法が挙げられる。

【0037】

硫黄増感においては、不安定硫黄化合物を用い、P. Grafkides 著、Chimie et Physique Photographique (Paul Momtel 社刊、1987年、第5版)、Research Disclosure 誌307巻307105号などに記載されている不安定硫黄化合物を用いる事が出来る。

具体的には、チオ硫酸塩（例えばハイポ）、チオ尿素類（例えば、ジフェニルチオ尿素、トリエチルチオ尿素、N-エチル-N'-（4-メチル-2-チアゾリル）チオ尿素、カルボキシメチルトリメチルチオ尿素）、チオアミド類（例えば、チオアセトアミド）、ローダニン類（例えば、ジエチルローダニン、5-ベンジリデン-N-エチルローダニン）、フォスフィンスルフィド類（例えば、トリメチルフォスフィンスルフィド）、チオヒダントイン類、4-オキソ-オキサゾリジン-2-チオン類、ジスルフィド類またはポリスルフィド類（例えば、ジモルフォリンジスルフィド、シスチン、ヘキサチオカン-チオン）、ポリチオン酸塩、元素状硫黄などの公知の硫黄化合物および活性ゼラチンなども用いることができる。特にチオ硫酸塩、チオ尿素類とローダニン類が好ましい。

【0038】

セレン増感においては、不安定セレン化合物を用い、特公昭43-13489号、同44-15748号、特開平4-25832号、同4-109340号、同4-271341号、同5-40324号、同5-11385号、特願平4-202415号、同4-330495号、同4-333030号、同5-42

03号、同5-4204号、同5-106977号、同5-236538号、同5-241642号、同5-286916号などに記載されているセレン化合物を用いる事が出来る。

【0039】

具体的には、コロイド状金属セレン、セレノ尿素類（例えば、N, N-ジメチルセレノ尿素、トリフルオルメチルカルボニルトリメチルセレノ尿素、アセチルトリメチルセレノ尿素）、セレノアミド類（例えば、セレノアミド、N, N-ジエチルフェニルセレノアミド）、フォスフィンセレニド類（例えば、トリフェニルフォスフィンセレニド、ペンタフルオロフェニルトリフェニルフォスフィンセレニド）、セレノフォスフェート類（例えば、トリ-p-トリルセレノフォスフェート、トリ-n-ブチルセレノフォスフェート）、セレノケトン類（例えば、セレノベンゾフェノン）、イソセレノシアネート類、セレノカルボン酸類、セレノエステル類、ジアシルセレニド類などを用いればよい。またさらに、特公昭46-4553号、同52-34492号などに記載の非不安定セレン化合物、例えば亜セレン酸、セレノシアン酸塩、セレナゾール類、セレニド類なども用いる事が出来る。特に、フォスフィンセレニド類、セレノ尿素類とセレノシアン酸塩が好ましい。

【0040】

テルル増感においては、不安定テルル化合物を用い、特開平4-224595号、同4-271341号、同4-333043号、同5-303157号、同6-27573号、同6-175258号、同6-180478号、同6-208186号、同6-208184号、同6-317867号、同7-140579号、同7-301879号、同7-301880号などに記載されている不安定テルル化合物を用いる事が出来る。

【0041】

具体的には、フォスフィンテルリド類（例えば、ブチル-ジイソプロピルフォスフィンテルリド、トリブチルフォスフィンテルリド、トリブトキシフォスフィンテルリド、エトキシ-ジフェニルフォスフィンテルリド）、ジアシル（ジ）テルリド類（例えば、ビス（ジフェニルカルバモイル）ジテルリド、ビス（N-フ

エニルー-N-メチルカルバモイル) ジテルリド、ビス (N-フェニルー-N-メチルカルバモイル) テルリド、ビス (N-フェニルー-N-ベンジルカルバモイル) テルリド、ビス (エトキシカルボニル) テルリド)、テルロ尿素類 (例えば、N, N'-ジメチルエチレンテルロ尿素、N, N'-ジフェニルエチレンテルロ尿素) テルロアミド類、テルロエステル類などを用いれば良い。特に、ジアシル (ジ) テルリド類とフォスフィンテルリド類が好ましく、特に特開平 11-65021 号段落番号 0030 に記載の文献に記載の化合物、特開平 5-313284 号中の一般式 (II), (III), (IV) で示される化合物がより好ましい。

【0042】

特に本発明におけるカルコゲン増感においては、セレン増感とテルル増感が好ましく、特にテルル増感が好ましい。

【0043】

金増感においては、P. Grafkides 著、Chimie et Physique Photographique (Paul Momtel 社刊、1987 年、第 5 版)、Research Disclosure 誌 307 巻 307105 号に記載されている金増感剤を用いることができる。具体的には、塩化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムオーリチオシアネート、硫化金、金セレンドなどでありこれらにくわえて、米国特許第 2642361 号、同 5049484 号、同 5049485 号、同 5169751 号、同 5252455 号、ベルギー特許第 691857 などに記載の金化合物も用いることが出来る。また P. Grafkides 著、Chimie et Physique Photographique (Paul Momtel 社刊、1987 年、第 5 版)、Research Disclosure 誌 307 巻 307105 号に記載されている金以外の、白金、パラジウム、イリジウムなどの貴金属塩を用いる事も出来る。

【0044】

金増感は単独で用いることもできるが、前記のカルコゲン増感と組み合わせて用いることが好ましい。具体的には金硫黄増感、金セレン増感、金テルル増感、金硫黄セレン増感、金硫黄テルル増感、金セレントテルル増感、金硫黄セレントテル

ル増感である。

【0 0 4 5】

本発明においては、化学増感は粒子形成後で塗布前であればいかなる時期でも可能であり、脱塩後、(1) 分光増感前、(2) 分光増感と同時、(3) 分光増感後、(4) 塗布直前等があり得る。

【0 0 4 6】

本発明で用いられるカルコゲン増感剤の使用量は、使用するハロゲン化銀粒子、化学熟成条件等によって変わるが、ハロゲン化銀 1 モル当たり 10^{-8} ~ 10^{-1} モル、好ましくは 10^{-7} ~ 10^{-2} モル程度を用いる。

同様に、本発明で用いられる金増感剤の添加量は種々の条件により異なるが、目安としてはハロゲン化銀 1 モル当たり 10^{-7} モル ~ 10^{-2} モル、より好ましくは 10^{-6} モル ~ 5×10^{-3} モルである。この乳剤を化学増感する環境条件としてはいかなる条件でも選択可能ではあるが、p A g としては 8 以下、好ましくは 7 . 0 以下より 6 . 5 以下、とくに 6 . 0 以下、および p A g が 1 . 5 以上、好ましくは 2 . 0 以上、特に好ましくは 2 . 5 以上の条件であり、p H としては 3 ~ 10、好ましくは 4 ~ 9、温度としては 20 ~ 95℃、好ましくは 25 ~ 80℃ 程度である。

【0 0 4 7】

本発明においてカルコゲン増感や金増感に加えて、さらに還元増感も併用することができる。とくにカルコゲン増感と併用するのが好ましい。

還元増感法の具体的な化合物としてはアスコルビン酸、二酸化チオ尿素、ジメチルアミンボランが好ましく、その他に塩化第一スズ、アミノイミノメタンスルフィン酸、ヒドラジン誘導体、ボラン化合物、シラン化合物、ポリアミン化合物等を用いることが好ましい。還元増感剤の添加は、結晶成長から塗布直前の調製工程までの感光乳剤製造工程のどの過程でもよい。また、乳剤の p H を 8 以上または p A g を 4 以下に保持して熟成することにより還元増感することも好ましく、粒子形成中に銀イオンのシングルアディクション部分を導入することにより還元増感することも好ましい。

還元増感剤の添加量としては、同様に種々の条件により異なるが、目安として

はハロゲン化銀 1 モル当たり 10^{-7} モル～ 10^{-1} モル、より好ましくは 10^{-6} モル～ 5×10^{-2} モルである。

【0048】

本発明で用いるハロゲン化銀乳剤には、欧州特許公開第 293, 917 号公報に示される方法により、チオスルホン酸化合物を添加してもよい。

本発明における感光性ハロゲン化銀粒子は、金増感、カルコゲン増感、の少なくとも 1 つの方法で化学増感されていることが高感度の熱現像感光材料を設計する点から好ましい。

【0049】

9) 1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が 1 電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物

本発明における熱現像感光材料は、1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が 1 電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物を含有することが好ましい。

【0050】

本発明の熱現像感光材料に含有される 1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が 1 電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物とは以下のタイプ 1～5 から選ばれる化合物である。

【0051】

(タイプ 1)

1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が、引き続き結合開裂反応を伴って、さらに 2 電子以上の電子を放出し得る化合物。

(タイプ 2)

1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が、引き続き結合開裂反応を伴って、さらにもう 1 電子を放出し得る化合物で、かつ同じ分子内にハロゲン化銀への吸着性基を 2 つ以上有する化合物。

(タイプ 3)

1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が、引き続き結合形成過程を経た後に、さらに 1 電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物。

(タイプ 4)

1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が、引き続く分子内の環開裂反応を経た後に、さらに 1 電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物。

(タイプ 5)

X-Y で表される化合物において X は還元性基を、Y は脱離基を表し、X で表される還元性基が 1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が、引き続く X-Y 結合の開裂反応を伴って Y を脱離して X ラジカルを生成し、そこからさらにもう 1 電子を放出し得る化合物。

【0052】

上記タイプ 1 およびタイプ 3～5 の化合物のうち好ましいものは、「分子内にハロゲン化銀への吸着性基を有する化合物」であるか、または「分子内に、分光増感色素の部分構造を有する化合物」である。より好ましくは「分子内にハロゲン化銀への吸着性基を有する化合物」である。タイプ 1～4 の化合物はより好ましくは「2 つ以上のメルカプト基で置換された含窒素ヘテロ環基を吸着性基として有する化合物」である。

【0053】

タイプ 1～5 の化合物について詳細に説明する。

タイプ 1 の化合物において「結合開裂反応」とは具体的に炭素-炭素、炭素-ケイ素、炭素-水素、炭素-ホウ素、炭素-スズ、炭素-ゲルマニウムの各元素間の結合の開裂を意味し、炭素-水素結合の開裂がさらにこれらに付随してもよい。タイプ 1 の化合物は 1 電子酸化されて 1 電子酸化体となった後に、初めて結合開裂反応を伴って、さらに 2 電子以上（好ましくは 3 電子以上）の電子を放出し得る化合物である。

【0054】

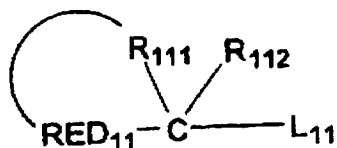
タイプ 1 の化合物のうち好ましい化合物は一般式 (A)、一般式 (B)、一般式 (1)、一般式 (2) または一般式 (3) で表される。

【0055】

一般式 (A)

【化1】

一般式 (A)

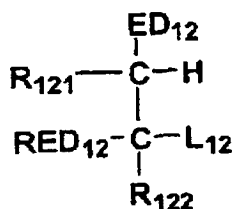


【0056】

一般式 (B)

【化2】

一般式 (B)



【0057】

一般式 (A) において RED_{11} は 1 電子酸化され得る還元性基を表し、 L_{11} は脱離基を表す。 R_{112} は水素原子または置換基を表す。 R_{111} は炭素原子 (C) および RED_{11} と共に、5 員もしくは 6 員の芳香族環 (芳香族ヘテロ環を含む) のテトラヒドロ体、ヘキサヒドロ体、もしくはオクタヒドロ体に相当する環状構造を形成し得る非金属原子団を表す。

【0058】

一般式 (B) において RED_{12} は 1 電子酸化され得る還元性基を表し、 L_{12} は脱離基を表す。 R_{121} および R_{122} は、それぞれ水素原子または置換基を表す。 ED_{12} は電子供与性基を表す。一般式 (B) において R_{121} と RED_{12} 、 R_{121} と R_{122} 、または ED_{12} と RED_{12} とは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

【0059】

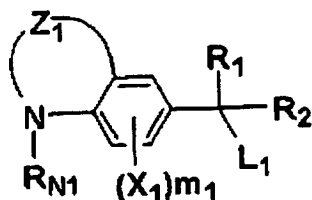
これら一般式 (A) または一般式 (B) で表される化合物は、 RED_{11} または RED_{12} で表される還元性基が 1 電子酸化された後、自発的に L_{11} または L_{12} を結合開裂反応により離脱することで、これに伴いさらに電子を 2 つ以上、好ましくは 3 つ以上放出し得る化合物である。

【0060】

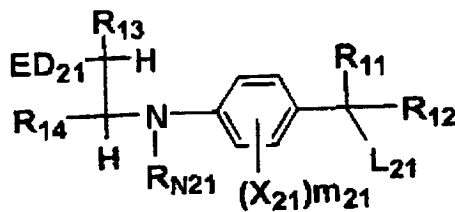
一般式 (1)、一般式 (2)、一般式 (3)

【化 3】

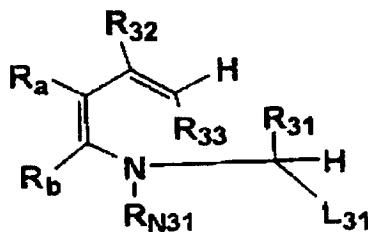
一般式 (1)



一般式 (2)



一般式 (3)



【0061】

一般式 (1) において Z_1 は窒素原子およびベンゼン環の 2 つの炭素原子と共に 6 員環を形成し得る原子団を表し、 R_1 、 R_2 、 R_{N1} はそれぞれ水素原子または置換基を表し、 X_1 はベンゼン環に置換可能な置換基を表し、 m_1 は 0 ~ 3 の整数を表し、 L_1 は脱離基を表す。一般式 (2) において ED_{21} は電子供与性基を表し、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{N21} 、 R_{13} 、 R_{14} はそれぞれ水素原子または置換基を表し、 X_{21} はベンゼン環に置換可能な置換基を表し、 m_{21} は 0 ~ 3 の整数を表し、 L_{21} は脱離基を表す。 R_{N21} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 X_{21} および ED_{21} は、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。一般式 (3) において R_{32} 、 R_{33} 、 R_{31} 、 R_{N31} 、 R_a 、 R_b はそれぞれ水素原子または置換基を表し、 L_{31} は脱離基を表す。但し

R_{N31}がアリール基以外の基を表す時、R_aおよびR_bは互いに結合して芳香族環を形成する。

【0062】

これら化合物は1電子酸化された後、自発的にL₁、L₂₁、またはL₃₁を結合開裂反応により離脱することで、これに伴いさらに電子を2つ以上、好ましくは3つ以上放出し得る化合物である。

【0063】

以下、先ず一般式(A)で表される化合物について詳しく説明する。

一般式(A)においてRED₁₁で表される1電子酸化され得る還元性基は、後述するR₁₁₁と結合して特定の環形成をし得る基であり、具体的には次の1価基から環形成をするのに適切な箇所の水素原子1個を除いた2価基が挙げられる。例えば、アルキルアミノ基、アリールアミノ基(アニリノ基、ナフチルアミノ基等)、ヘテロ環アミノ基(ベンズチアゾリルアミノ基、ピロリルアミノ基等)、アルキルチオ基、アリールチオ基(フェニルチオ基等)、ヘテロ環チオ基、アルコキシ基、アリールオキシ基(フェノキシ基等)、ヘテロ環オキシ基、アリール基(フェニル基、ナフチル基、アントラニル基等)、芳香族または非芳香族のヘテロ環基(5員~7員の、単環もしくは縮合環の、窒素原子、硫黄原子、酸素原子、セレン原子のうち少なくとも1つのヘテロ原子を含むヘテロ環で、その具体例としては、例えばテトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環、テトラヒドロキナゾリン環、インドリン環、インドール環、インダゾール環、カルバゾール環、フェノキサジン環、フェノチアジン環、ベンズチアゾリン環、ピロール環、イミダゾール環、チアゾリン環、ピペリジン環、ピロリジン環、モルホリン環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾイミダゾリン環、ベンゾオキサゾリン環、メチレンジオキシフェニル環等が挙げられる)である(以後、便宜上RED₁₁は1価基名として記述する)。RED₁₁は置換基を有していてもよい。

【0064】

本発明において置換基とは、特に説明がない限り、以下の基から選ばれる置換基を意味する。ハロゲン原子、アルキル基(アラルキル基、シクロアルキル基、

活性メチン基等を含む)、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基(置換する位置は問わない)、4級化された窒素原子を含むヘテロ環基(例えばピリジニオ基、イミダゾリオ基、キノリニオ基、イソキノリニオ基)、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、カルボキシ基またはその塩、スルホニルカルバモイル基、アシルカルバモイル基、スルファモイルカルバモイル基、カルバゾイル基、オキサリル基、オキサモイル基、シアノ基、カルボンイミドイル基、チオカルバモイル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基(エチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基単位を繰り返し含む基を含む)、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、(アルコキシもしくはアリールオキシ)カルボニルオキシ基、カルバモイルオキシ基、スルホニルオキシ基、アミノ基、(アルキル、アリール、またはヘテロ環)アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、イミド基、(アルコキシもしくはアリールオキシ)カルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、セミカルバジド基、チオセミカルバジド基、ヒドラジノ基、アンモニオ基、オキサモイルアミノ基、(アルキルもしくはアリール)スルホニルウレイド基、アシルウレイド基、アシルスルファモイルアミノ基、ニトロ基、メルカプト基、(アルキル、アリール、またはヘテロ環)チオ基、(アルキルまたはアリール)スルホニル基、(アルキルまたはアリール)スルフィニル基、スルホ基またはその塩、スルファモイル基、アシルスルファモイル基、スルホニルスルファモイル基またはその塩、リン酸アミドもしくはリン酸エステル構造を含む基、等が挙げられる。これら置換基は、これら置換基でさらに置換されていてもよい。

【0065】

RED₁₁として好ましくは、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アリール基、芳香族または非芳香族のヘテロ環基であり、さらに好ましくはアリールアミノ基(特にアニリノ基)、アリール基(特にフェニル基)である。これらが置換基を有する時、置換基として好ましくはハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、カルバモイル基、スルファモイル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基である。但しRED₁₁がアリール基を表す時、アリール基は少な

くとも1つの「電子供与性基」を有していることが好ましい。ここに「電子供与性基」とは、ヒドロキシ基、アルコキシ基、メルカプト基、スルホンアミド基、アシルアミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、活性メチン基、窒素原子を環内に少なくとも1つ含む5員の、単環もしくは縮合環の、電子過剰な芳香族ヘテロ環基（例えばインドリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ベンズイミダゾリル基、チアゾリル基、ベンズチアゾリル基、インダゾリル基など）、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基（ピロリジニル基、インドリニル基、ピペリジニル基、ピペラジニル基、モルホリノ基などで環状のアミノ基とも呼べる基）である。ここで活性メチン基とは2つの「電子求引性基」で置換されたメチン基を意味し、ここに「電子求引性基」とはアシル基、アルコシキカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基、カルボンイミドイル基を意味する。ここで2つの電子求引性基は互いに結合して環状構造をとっていてもよい。

【0066】

一般式(A)において L_{11} は、具体的にはカルボキシ基もしくはその塩、シリル基、水素原子、トリアリールホウ素アニオン、トリアルキルスタニル基、トリアルキルゲルミル基、または $-CR_{C1}R_{C2}R_{C3}$ 基を表す。ここにシリル基とは具体的にトリアルキルシリル基、アリールジアルキルシリル基、トリアリールシリル基などを表し、任意の置換基を有していてもよい。

【0067】

L_{11} がカルボキシ基の塩を表すとき、塩を形成するカウンターイオンとしてはアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、重金属イオン、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオンなどが挙げられ、好ましくはアルカリ金属イオンまたはアンモニウムイオンであり、アルカリ金属イオン（特に Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ イオン）が最も好ましい。

【0068】

L_{11} が $-CR_{C1}R_{C2}R_{C3}$ 基を表す時、ここに R_{C1} 、 R_{C2} 、 R_{C3} はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルキルチオ基、アリー

ルチオ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヒドロキシ基を表し、これらが互いに結合して環状構造を形成していてもよく、さらに任意の置換基を有していてもよい。但し、 R_{C1} 、 R_{C2} 、 R_{C3} のうち1つが水素原子もしくはアルキル基を表す時、残る2つが水素原子もしくはアルキル基を表すことはない。 R_{C1} 、 R_{C2} 、 R_{C3} として好ましくは、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基（特にフェニル基）、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環基、アルコキシ基、ヒドロキシ基で、具体的にその例を挙げると、フェニル基、p-ジメチルアミノフェニル基、p-メトキシフェニル基、2,4-ジメトキシフェニル基、p-ヒドロキシフェニル基、メチルチオ基、フェニルチオ基、フェノキシ基、メトキシ基、エトキシ基、ジメチルアミノ基、N-メチルアニリノ基、ジフェニルアミノ基、モルホリノ基、チオモルホリノ基、ヒドロキシ基などが挙げられる。またこれらが互いに結合して環状構造を形成する場合の例としては1,3-ジチオラン-2-イル基、1,3-ジチアン-2-イル基、N-メチル-1,3-チアゾリジン-2-イル基、N-ベンジル-ベンゾチアゾリジン-2-イル基などが挙げられる。

-C $R_{C1}R_{C2}R_{C3}$ 基が、 R_{C1} 、 R_{C2} 、 R_{C3} についてそれぞれ上述した範囲内で選択された結果として、一般式(A)から L_{11} を除いた残基と同じ基を表す場合もまた好ましい。

【0069】

一般式(A)において L_{11} は、好ましくはカルボキシ基またはその塩、および水素原子である。より好ましくはカルボキシ基またはその塩である。

【0070】

L_{11} が水素原子を表す時、一般式(A)で表される化合物は、分子内に内在する塩基部位を有していることが好ましい。この塩基部位の作用により、一般式(A)で表される化合物が酸化された後、 L_{11} で表される水素原子が脱プロトン化されて、ここからさらに電子が放出されるのである。

【0071】

ここに塩基とは、具体的に約1～約10のpK_aを示す酸の共役塩基である。

例えば含窒素ヘテロ環類（ピリジン類、イミダゾール類、ベンゾイミダゾール類、チアゾール類など）、アニリン類、トリアルキルアミン類、アミノ基、炭素酸類（活性メチレンアニオンなど）、チオ酢酸アニオン、カルボキシレート（ $-\text{COO}^-$ ）、サルフェート（ $-\text{SO}_3^-$ ）、またはアミノキシド（ $>\text{N}^+(\text{O}^-)-$ ）などが挙げられる。好ましくは約1～約8の pK_a を示す酸の共役塩基であり、カルボキシレート、サルフェート、またはアミノキシドがより好ましく、カルボキシレートが特に好ましい。これらの塩基がアニオンを有する時、対カチオンを有していてもよく、その例としてはアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、重金属イオン、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオンなどが挙げられる。これら塩基は、任意の位置で一般式（A）で表される化合物に連結される。これら塩基部位が結合する位置としては、一般式（A）の RED_{11} 、 R_{111} 、 R_{112} の何れでもよく、またこれらの基の置換基に連結していてもよい。

【0072】

一般式（A）において R_{112} は水素原子または炭素原子に置換可能な置換基を表す。但し R_{112} が L_{11} と同じ基を表すことはない。

R_{112} は好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基（フェニル基など）、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、ベンジルオキシ基など）、ヒドロキシ基、アルキルチオ基（メチルチオ基、ブチルチオ基など）、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、フェニル基、アルキルアミノ基である。

【0073】

一般式（A）において R_{111} が形成する環状構造とは、5員もしくは6員の芳香族環（芳香族ヘテロ環を含む）のテトラヒドロ体、ヘキサヒドロ体もしくはオクタヒドロ体に相当する環構造で、ここにヒドロ体とは、芳香族環（芳香族ヘテロ環を含む）に内在する炭素-炭素2重結合（または炭素-窒素2重結合）が部分的に水素化された環構造を意味し、テトラヒドロ体とは2つの、ヘキサヒドロ体とは3つの、オクタヒドロ体とは4つの、炭素-炭素2重結合（または炭素-窒素2重結合）が水素化された構造を意味する。水素化されることで芳香族環は

、部分的に水素化された非芳香族の環構造となる。

具体的には、ピロリジン環、イミダゾリジン環、チアゾリジン環、ピラゾリジン環およびオキサゾリジン環、ピペリジン環、テトラヒドロピリジン環、テトラヒドロピリミジン環、ピペラジン環、テトラリン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環、テトラヒドロキナゾリン環、およびテトラヒドロキノキサリン環、テトラヒドロカルバゾール環、オクタヒドロフェナントリジン環等が挙げられる。これらの環構造は任意の置換基を有していてもよい。

【0074】

R₁₁₁が形成する環状構造としてさらに好ましくは、ピロリジン環、イミダゾリジン環、ピペリジン環、テトラヒドロピリジン環、テトラヒドロピリミジン環、ピペラジン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環、テトラヒドロキナゾリン環、テトラヒドロキノキサリン環、テトラヒドロカルバゾール環であり、特に好ましくは、ピロリジン環、ピペリジン環、ピペラジン環、テトラヒドロピリジン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環、テトラヒドロキナゾリン環、テトラヒドロキノキサリン環であり、最も好ましくはピロリジン環、ピペリジン環、テトラヒドロピリジン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環である。

【0075】

一般式 (B) において R E D₁₂、L₁₂は、それぞれ一般式 (A) の R E D₁₁、L₁₁に同義の基であり、その好ましい範囲もまた同じである。但し、R E D₁₂は下記の環状構造を形成する場合以外は 1 価基であり、具体的には R E D₁₁で記載した 1 価基名の基が挙げられる。R₁₂₁および R₁₂₂は一般式 (A) の R₁₁₂に同義の基であり、その好ましい範囲もまた同じである。E D₁₂は電子供与性基を表す。R₁₂₁と R E D₁₂、R₁₂₁と R₁₂₂、または E D₁₂と R E D₁₂とは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

【0076】

一般式 (B) において E D₁₂で表される電子供与性基とは、R E D₁₁がアリール基を表すときの置換基として説明した電子供与性基と同じものである。E D₁₂として好ましくはヒドロキシ基、アルコキシ基、メルカプト基、スルホンアミド

基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、活性メチン基、窒素原子を環内に少なくとも1つ含む5員の、単環もしくは縮合環の、電子過剰な芳香族ヘテロ環基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基、およびこれら電子供与性基で置換されたフェニル基であり、さらにヒドロキシ基、メルカプト基、スルホンアミド基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、活性メチン基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基、およびこれら電子供与性基で置換されたフェニル基（例えば *p*-ヒドロキシフェニル基、*p*-ジアルキルアミノフェニル基、*o*-, *p*-ジアルコキシフェニル基等）がより好ましい。

【0077】

一般式 (B) において R_{121} と RED_{12} 、 R_{122} と R_{121} 、または ED_{12} と RED_{12} とは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。ここで形成される環状構造とは、非芳香族の炭素環もしくはヘテロ環であって、5員～7員環の単環または縮合環で、置換もしくは無置換の環状構造である。 R_{121} と RED_{12} とが環構造を形成するとき、その具体例としては、一般式 (A) において R_{111} が形成する環状構造の例として挙げたものに加えて、ピロリン環、イミダゾリン環、チアゾリン環、ピラゾリン環、オキサゾリン環、インダン環、モルホリン環、インドリン環、テトラヒドロ-1, 4-オキサジン環、2, 3-ジヒドロベンゾ-1, 4-オキサジン環、テトラヒドロ-1, 4-チアジン環、2, 3-ジヒドロベンゾ-1, 4-チアジン環、2, 3-ジヒドロベンゾフラン環、2, 3-ジヒドロベンゾチオフェン環等が挙げられる。 ED_{12} と RED_{12} とが環構造を形成するとき、 ED_{12} は好ましくはアミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基を表し、形成される環構造の具体例としては、テトラヒドロピラジン環、ピペラジン環、テトラヒドロキノキサリン環、テトラヒドロイソキノリン環などが挙げられる。 R_{122} と R_{121} とが環構造を形成するとき、その具体例としてはシクロヘキサン環、シクロペンタン環などが挙げられる。

【0078】

次に一般式 (1) ～ (3) について説明する。

一般式 (1) ～ (3) において R_1 、 R_2 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{31} は、一般式 (A) の R_{112} と同義の基であり、その好ましい範囲もまた同じである。 L_1 、 L_{21} 、 L

31は、一般式(A)の L_{11} について説明した中で具体例として挙げた基と同じ脱離基を表し、その好ましい範囲もまた同じである。 X_1 、 X_{21} で表される置換基としては、一般式(A)の RED_{11} が置換基を有する時の置換基の例と同じであり、好ましい範囲も同じである。 m_1 、 m_{21} は好ましくは0～2の整数であり、より好ましくは0または1である。

【0079】

R_{N1} 、 R_{N21} 、 R_{N31} が置換基を表す時、置換基としてはアルキル基、アリール基、ヘテロ環基が好ましく、これらはさらに任意の置換基を有していてもよい。 R_{N1} 、 R_{N21} 、 R_{N31} は水素原子、アルキル基またはアリール基が好ましく、水素原子またはアルキル基がより好ましい。

【0080】

R_{13} 、 R_{14} 、 R_{33} 、 R_a 、 R_b が置換基を表す時、置換基として好ましくは、アルキル基、アリール基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、アルコキシ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基などである。

【0081】

一般式(1)において Z_1 が形成する6員環は、一般式(1)のベンゼン環と縮合した非芳香族のヘテロ環であり、具体的には縮合するベンゼン環も含めた環構造としてテトラヒドロキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環、テトラヒドロキナゾリン環であり、好ましくはテトラヒドロキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環である。これらは置換基を有していてもよい。

【0082】

一般式(2)において ED_{21} は、一般式(B)の ED_{12} と同義の基であり、その好ましい範囲もまた同じである。

【0083】

一般式(2)において R_{N21} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 X_{21} および ED_{21} のいずれか2つは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。ここで R_{N21} と X_{21} が結合して形成される環状構造とは、好ましくはベンゼン環と縮合した5員～7員の非

芳香族の炭素環もしくはヘテロ環であって、その具体例としては、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環、インドリン環、2, 3-ジヒドロ-5, 6-ベンゾ-1, 4-チアジン環などが挙げられる。好ましくはテトラヒドロキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環、インドリン環である。

【0084】

一般式(3)において R_{N31} がアリール基以外の基を表す時、 R_a および R_b は互いに結合して芳香族環を形成する。ここに芳香族環とはアリール基(例えばフェニル基、ナフチル基)および芳香族ヘテロ環基(例えばピリジン環基、ピロール環基、キノリン環基、インドール環基など)であり、アリール基が好ましい。該芳香族環基は任意の置換基を有していてもよい。

一般式(3)において R_a および R_b は、互いに結合して芳香族環(特にフェニル基)を形成する場合は好ましい。

【0085】

一般式(3)において R_{32} は好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、メルカプト基、アミノ基などであり、ここに R_{32} がヒドロキシ基を表す時、同時に R_{33} が「電子求引性基」を表す場合も好ましい例の1つである。ここに「電子求引性基」とは、先に説明したものと同一であり、アシル基、アルコシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基が好ましい。

【0086】

次にタイプ2の化合物について説明する。

タイプ2の化合物において「結合開裂反応」とは炭素-炭素、炭素-ケイ素、炭素-水素、炭素-ホウ素、炭素-スズ、炭素-ゲルマニウムの各元素間の結合の開裂を意味し、炭素-水素結合の開裂がこれに付随してもよい。

【0087】

タイプ2の化合物は分子内にハロゲン化銀への吸着性基を2つ以上(好ましくは2~6つ、より好ましくは2~4つ)有する化合物である。より好ましくは2つ以上のメルカプト基で置換された含窒素ヘテロ環基を吸着性基として有する化合物である。吸着性基の数は、好ましくは2~6、さらに好ましくは2~4が良い。吸着性基については後述する。

【0088】

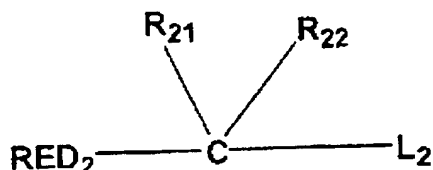
タイプ2の化合物のうち好ましい化合物は一般式(C)で表される。

【0089】

一般式(C)

【化4】

一般式(C)



【0090】

ここに一般式(C)で表される化合物は、RED₂で表される還元性基が1電子酸化された後、自発的にL₂を結合開裂反応により離脱することで、これに伴いさらに電子を1つ放出し得る化合物である。

【0091】

一般式(C)においてRED₂は一般式(B)のRED₁₂と同義の基を表し、その好ましい範囲も同じである。L₂は一般式(A)のL₁₁について説明したのと同義の基を表し、その好ましい範囲も同じである。なおL₂がシリル基を表す時、該化合物は分子内に、2つ以上のメルカプト基で置換された含窒素ヘテロ環基を吸着性基として有する化合物である。R₂₁、R₂₂は水素原子または置換基を表し、これらは一般式(A)のR₁₁₂と同義の基であり、その好ましい範囲も同じである。RED₂とR₂₁とは互いに結合して環構造を形成していてもよい。

【0092】

ここで形成される環構造とは、5員～7員の、単環もしくは縮合環の、非芳香族の炭素環またはヘテロ環であり、置換基を有していてもよい。但し該環構造が、芳香族環または芳香族ヘテロ環のテトラヒドロ体、ヘキサヒドロ体もしくはオクタヒドロ体に相当する環構造であることはない。環構造として好ましくは、芳香族環または芳香族ヘテロ環のジヒドロ体に相当する環構造で、その具体例としては、例えば2-ピロリン環、2-イミダゾリン環、2-チアゾリン環、1, 2

ージヒドロピリジン環、1, 4-ージヒドロピリジン環、インドリン環、ベンゾイミダゾリン環、ベンゾチアゾリン環、ベンゾオキサゾリン環、2, 3-ージヒドロベンゾチオフエン環、2, 3-ージヒドロベンゾフラン環、ベンゾ- α -ピラン環、1, 2-ージヒドロキノリン環、1, 2-ージヒドロキナゾリン環、1, 2-ージヒドロキノキサリン環などが挙げられ、好ましくは2-イミダゾリン環、2-チアゾリン環、インドリン環、ベンゾイミダゾリン環、ベンゾチアゾリン環、ベンゾオキサゾリン環、1, 2-ージヒドロピリジン環、1, 2-ージヒドロキノリン環、1, 2-ージヒドロキナゾリン環、1, 2-ージヒドロキノキサリン環などであり、インドリン環、ベンゾイミダゾリン環、ベンゾチアゾリン環、1, 2-ージヒドロキノリン環がより好ましく、インドリン環が特に好ましい。

【0093】

次にタイプ3の化合物について説明する。

タイプ3の化合物において「結合形成過程」とは炭素-炭素、炭素-窒素、炭素-硫黄、炭素-酸素などの原子間結合の形成を意味する。

【0094】

タイプ3の化合物は好ましくは、1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続いて分子内に共存する反応性基部位（炭素-炭素2重結合部位、炭素-炭素3重結合部位、芳香族基部位、またはベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基部位）と反応して結合を形成した後に、さらに1電子もしくはそれ以上の電子を放出し得ることを特徴とする化合物である。

【0095】

さらに詳細に述べるとタイプ3の化合物は、1電子酸化されて生成するその1電子酸化体（カチオンラジカル種、またはそこからプロトンの脱離により生成する中性のラジカル種）が、同じ分子内に共存する上記反応性基と反応し、結合を形成して、分子内に新たに環構造を有するラジカル種を生成する。そしてこのラジカル種から、直接もしくはプロトンの脱離を伴って、2電子目の電子が放出される特徴を有している。そしてさらにタイプ3の化合物の中には、そうして生成した2電子酸化体がその後、ある場合には加水分解反応を受けた後に、またある場合には直接プロトンの移動を伴う互変異性化反応を起して、そこからさらに

1 電子以上、通常 2 電子以上の電子を放出する場合がある。あるいはまたこうした互変異性化反応を経由せずに直接 2 電子酸化体から、さらに 1 電子以上、通常 2 電子以上の電子を放出する能力を有しているものも含まれる。

【0096】

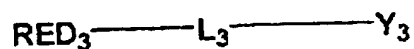
タイプ 3 の化合物は好ましくは、一般式 (D) で表される。

【0097】

一般式 (D)

【化 5】

一般式 (D)



【0098】

一般式 (D) において RED₃ は 1 電子酸化され得る還元性基を表し、Y₃ は RED₃ が 1 電子酸化された後に反応する反応性基部位を表し、具体的には炭素-炭素 2 重結合部位、炭素-炭素 3 重結合部位、芳香族基部位、またはベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基部位を含む有機基を表す。L₃ は RED₃ と Y₃ とを連結する連結基を表す。

【0099】

RED₃ は一般式 (B) の RED₁₂ と同義の基を表し、好ましくはアリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリール基、芳香族または非芳香族のヘテロ環基（特に含窒素ヘテロ環基が好ましい）であり、さらに好ましくはアリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アリール基、芳香族または非芳香族のヘテロ環基であり、このうちヘテロ環基に関しては、テトラヒドロキノリン環基、テトラヒドロキノキサリン環基、テトラヒドロキナゾリン環基、インドリン環基、インドール環基、カルバゾール環基、フェノキサジン環基、フェノチアジン環基、ベンゾチアゾリン環基、ピロール環基、イミダゾール環基、チアゾール環基、ベンゾイミダゾール環基、ベンゾイミダゾリン環基、ベンゾチアゾリン環基、3, 4-メチレンジオキシフェニル-1-イル基などが好ま

しい。

RED_3 として特に好ましくはアリールアミノ基（特にアニリノ基）、アリール基（特にフェニル基）、芳香族または非芳香族のヘテロ環基である。

【0100】

ここで RED_3 がアリール基を表す時、アリール基は少なくとも1つの「電子供与性基」を有していることが好ましい。「電子供与性基」は先に説明したものと同じである。

【0101】

RED_3 がアリール基を表す時、そのアリール基の置換基としてより好ましくはアルキルアミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、メルカプト基、スルホンアミド基、活性メチン基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基であり、さらに好ましくはアルキルアミノ基、ヒドロキシ基、活性メチン基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基であり、最も好ましくはアルキルアミノ基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基である。

【0102】

Y_3 で表される炭素-炭素2重結合部位を含む有機基（例えばビニル基）が置換基を有するとき、その置換基として好ましくは、アルキル基、フェニル基、アシル基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、電子供与基などであり、ここに電子供与性基として好ましくは、アルコキシ基、ヒドロキシ基（シリル基で保護されていてもよく、例えばトリメチルシリルオキシ基、t-ブチルジメチルシリルオキシ基、トリフェニルシリルオキシ基、トリエチルシリルオキシ基、フェニルジメチルシリルオキシ基などが挙げられる）、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、スルホンアミド基、活性メチン基、メルカプト基、アルキルチオ基、およびこれら電子供与性基を置換基に有するフェニル基である。

【0103】

なおここで炭素-炭素2重結合部位を含む有機基が置換基としてヒドロキシ基を有する時、 Y_3 は右記部分構造： $>C_1=C_2(-OH)-$ を含むことになるが、これは互変異性化して右記部分構造： $>C_1H-C_2(=O)-$ となっていてい

良い。さらにこの場合に、該C₁炭素に置換する置換基が電子求引性基である場合もまた好ましく、この場合Y₃は「活性メチレン基」または「活性メチン基」の部分構造を有することになる。このような活性メチレン基または活性メチン基の部分構造を与え得る電子求引性基とは、上述の「活性メチン基」の説明の中で説明したものと同一である。

【0104】

Y₃で表される炭素-炭素3重結合部位を含む有機基（例えばエチニル基）が置換基を有するとき、その置換基としてはアルキル基、フェニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、電子供与基などが好ましい。

【0105】

Y₃が芳香族基部位を含む有機基を表す時、芳香族基として好ましくは電子供与性基を置換基として有するアリール基（特にフェニル基が好ましい）またはインドール環基で、ここに電子供与性基として好ましくは、ヒドロキシ基（シリル基で保護されていてもよい）、アルコキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、活性メチン基、スルホンアミド基、メルカプト基である。

【0106】

Y₃がベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基部位を含む有機基を表す時、ベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基として好ましくはアニリン構造を部分構造として内在するもので、例えば、インドリン環基、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン環基、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノキサリン環基、4-キノロン環基などが挙げられる。

【0107】

Y₃で表される反応性基としてより好ましくは、炭素-炭素2重結合部位、芳香族基部位、またはベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基を含む有機基である。さらに好ましくは、炭素-炭素2重結合部位、電子供与性基を置換基として有するフェニル基、インドール環基、アニリン構造を部分構造として内在するベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基である。ここに炭素-炭素2重結合部位は少なくとも1つの電子供与性基を置換基として有することがより好ましい。

【0108】

Y_3 で表される反応性基が、これまでに説明した範囲から選択された結果として、 RED_3 で表される還元性基と同じ部分構造を有する場合もまた、一般式 (D) で表される化合物の好ましい例である。

【0109】

L_3 は、 RED_3 と Y_3 とを連結する連結基を表し、具体的には単結合、アルキレン基、アリーレン基、ヘテロ環基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR_N-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-P(=O)-$ の各基の単独、またはこれらの基の組み合わせからなる基を表す。ここに R_N は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表す。 L_3 で表される連結基は任意の置換基を有していてもよい。 L_3 で表される連結基は、 RED_3 および Y_3 で表される基の任意の位置で、それぞれの任意の1個の水素原子と置換する形で、連結され得る。 L_3 の好ましい例としては、単結合、アルキレン基（特にメチレン基、エチレン基、プロピレン基）、アリーレン基（特にフェニレン基）、 $-C(=O)-$ 基、 $-O-$ 基、 $-NH-$ 基、 $-N$ （アルキル基）基、およびこれらの基の組み合わせからなる2価の連結基が挙げられる。

【0110】

L_3 で表される基は、 RED_3 が酸化されて生成するカチオンラジカル種 ($X^+ \cdot$)、またはそこからプロトンの脱離を伴って生成するラジカル種 ($X \cdot$) と、 Y_3 で表される反応性基とが反応して結合形成する際、これに関わる原子団が、 L_3 を含めて3～7員の環状構造を形成しうることが好ましい。この為にはラジカル種 ($X^+ \cdot$ または $X \cdot$)、 Y で表される反応性基、および L が、3～7個の原子団で連結されていることが好ましい。

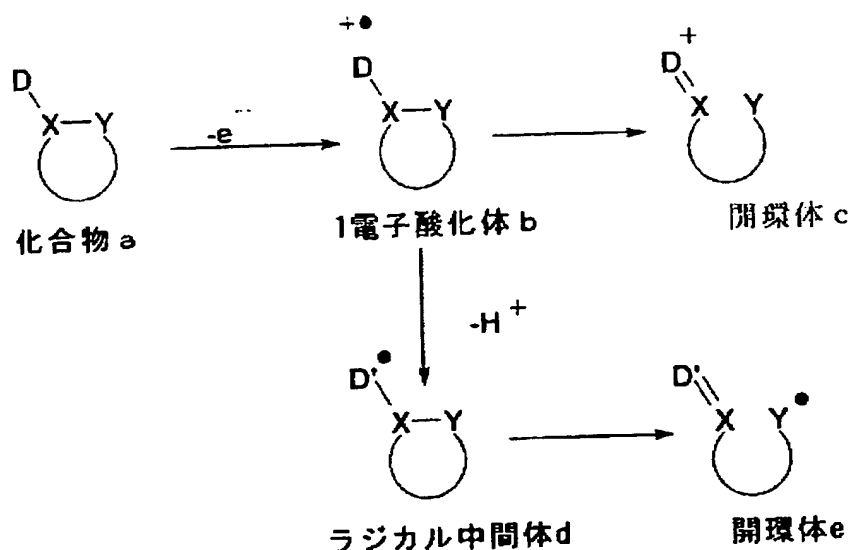
【0111】

次にタイプ4の化合物について説明する。

タイプ4の化合物は還元性基の置換した環構造を有する化合物であり、該還元性基が1電子酸化された後、環構造の開裂反応を伴ってさらに1電子もしくはそれ以上の電子を放出しうる化合物である。ここで言う環構造の開裂反応とは、下記で表される形式のものを意味する。

【0112】

【化6】



【0113】

式中、化合物 **a** はタイプ4の化合物を表す。化合物 **a** 中、Dは還元性基を表し、X、Yは環構造中の1電子酸化後に開裂する結合を形成している原子を表す。まず化合物 **a** が1電子酸化されて1電子酸化体 **b** を生成する。ここからD-Xの単結合が2重結合になると同時にX-Yの結合が切断され開環体 **c** が生成する。あるいはまた1電子酸化体 **b** からプロトンの脱離を伴ってラジカル中間体 **d** が生成し、ここから同様に開環体 **e** を生成する経路をとる場合もある。このように生成した開環体 **c** または **e** から、引き続きさらに1つ以上の電子が放出される点にこれらの化合物の特徴がある。

【0114】

タイプ4の化合物が有する環構造とは、3～7員環の炭素環またはヘテロ環であり、単環もしくは縮環の、飽和もしくは不飽和の非芳香族の環を表す。好ましくは飽和の環構造であり、より好ましくは3環あるいは4員環である。好ましい環構造としてはシクロプロパン環、シクロブタン環、オキシラン環、オキセタン環、アジリジン環、アゼチジン環、エピスルフィド環、チエタン環が挙げられる。より好ましくはシクロプロパン環、シクロブタン環、オキシラン環、オキセタン環、アゼチジン環であり、特に好ましくはシクロプロパン環、シクロブタン環

、アゼチジン環である。環構造は任意の置換基を有していても良い。

【0115】

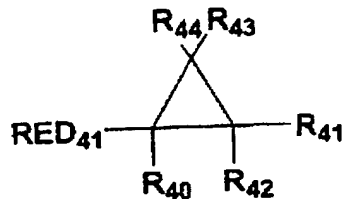
タイプ4の化合物は好ましくは一般式(E)または(F)で表される。

【0116】

一般式(E)

【化7】

一般式(E)

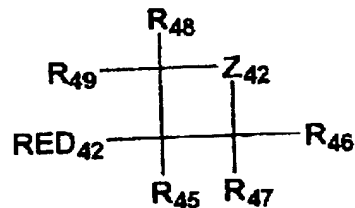


【0117】

一般式(F)

【化8】

一般式(F)



【0118】

一般式(E)および一般式(F)においてRED₄₁およびRED₄₂は、それぞれ一般式(B)のRED₁₂と同義の基を表し、その好ましい範囲もまた同じである。R₄₀~R₄₄およびR₄₅~R₄₉は、それぞれ水素原子または置換基を表す。一般式(F)においてZ₄₂は、-CR₄₂₀R₄₂₁-, -NR₄₂₃-, または-O-を表す。ここにR₄₂₀、R₄₂₁は、それぞれ水素原子または置換基を表し、R₄₂₃は水素原子、アルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表す。

【0119】

一般式 (E) および一般式 (F) において R_{40} および R_{45} は、好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表し、水素原子、アルキル基、アリール基がより好ましい。 $R_{41} \sim R_{44}$ および $R_{46} \sim R_{49}$ として好ましくは水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アリールチオ基、アルキルチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基である。

【0120】

$R_{41} \sim R_{44}$ は、これらのうち少なくとも 1 つがドナー性基である場合と、 R_{41} と R_{42} 、あるいは R_{43} と R_{44} がともに電子求引性基である場合が好ましい。より好ましくは $R_{41} \sim R_{44}$ の少なくとも 1 つがドナー性基である場合である。さらに好ましくは $R_{41} \sim R_{44}$ の少なくとも 1 つがドナー性基であり且つ、 $R_{41} \sim R_{44}$ の中でドナー性基でない基が水素原子またはアルキル基である場合である。

【0121】

ここで言うドナー性基とは、「電子供与性基」、または少なくとも 1 つの「電子供与性基」で置換されたアリール基である。ドナー性基として好ましくはアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、窒素原子を環内に少なくとも 1 つ含む 5 員の、単環もしくは縮合環の、電子過剰な芳香族ヘテロ環基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基、少なくとも 1 つの電子供与性基で置換されたフェニル基が用いられる。より好ましくはアルキルアミノ基、アリールアミノ基、窒素原子を環内に少なくとも 1 つ含む 5 員の、単環もしくは縮合環の、電子過剰な芳香族ヘテロ環基（インドール環、ピロール環、カルバゾール環など）、電子供与性基で置換されたフェニル基（3 つ以上のアルコキシ基で置換されたフェニル基、ヒドロキシ基またはアルキルアミノ基またはアリールアミノ基で置換されたフェニル基など）が用いられる。特に好ましくはアリールアミノ基、窒素原子を環内に少なくとも 1 つ含む 5 員の、単環もしくは縮合環の、電子過剰な芳香族ヘテロ環基（特に 3-インドリル基）、電子供与性基で置換されたフェニル基（特にトリアルコキシフェニル基、アルキルアミノ基またはアリールアミノ基で置換されたフェニル基）が用いられる。

【0122】

Z₄₂として好ましくは-CR₄₂₀R₄₂₁-または-NR₄₂₃-であり、より好ましくは-NR₄₂₃-である。R₄₂₀、R₄₂₁は好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシルアミノ基、スルホンアミノ基であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基である。R₄₂₃は好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、芳香族ヘテロ環基を表し、より好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基である。

【0123】

R₄₀～R₄₉およびR₄₂₀、R₄₂₁、R₄₂₃の各基が置換基である場合にはそれぞれ総炭素数が40以下のものが好ましく、より好ましくは総炭素数30以下で、特に好ましくは総炭素数15以下である。またこれらの置換基は互いに結合して、あるいは分子中の他の部位（RED₄₁、RED₄₂あるいはZ₄₂）と結合して環を形成していても良い。

【0124】

本発明におけるタイプ1～4の化合物において、ハロゲン化銀への吸着性基とは、ハロゲン化銀に直接吸着する基、またはハロゲン化銀への吸着を促進する基であり、具体的には、メルカプト基（またはその塩）、チオン基（-C(=S)-）、窒素原子、硫黄原子、セレン原子およびテルル原子から選ばれる少なくとも1つの原子を含むヘテロ環基、スルフィド基、カチオン性基、またはエチニル基である。但し、本発明におけるタイプ2の化合物においては、吸着性基としてスルフィド基は含まれない。

【0125】

吸着性基としてメルカプト基（またはその塩）とは、メルカプト基（またはその塩）そのものを意味すると同時に、より好ましくは、少なくとも1つのメルカプト基（またはその塩）の置換したヘテロ環基またはアリール基またはアルキル基を表す。ここにヘテロ環基は、5員～7員の、単環もしくは縮合環の、芳香族または非芳香族のヘテロ環基で、例えばイミダゾール環基、チアゾール環基、オキサゾール環基、ベンズイミダゾール環基、ベンズチアゾール環基、ベンズオキサゾール環基、トリアゾール環基、チアジアゾール環基、オキサジアゾール環基

、テトラゾール環基、プリン環基、ピリジン環基、キノリン環基、イソキノリン環基、ピリミジン環基、トリアジン環基等が挙げられる。また4級化された窒素原子を含むヘテロ環基でもよく、この場合、置換したメルカプト基が解離してメソイオンとなっていててもよく、この様なヘテロ環基の例としてはイミダゾリウム環基、ピラゾリウム環基、チアゾリウム環基、トリアゾリウム環基、テトラゾリウム環基、チアジアゾリウム環基、ピリジニウム環基、ピリミジニウム環基、トリアジニウム環基などが挙げられ、中でもトリアゾリウム環基（例えば1，2，4-トリアゾリウム-3-チオレート環基）が好ましい。アリール基としてはフェニル基またはナフチル基が挙げられる。アルキル基としては炭素数1～30の直鎖または分岐または環状のアルキル基が挙げられる。メルカプト基が塩を形成するとき、対イオンとしてはアルカリ金属、アルカリ土類金属、重金属などのカチオン（ Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ag^+ 、 Zn^{2+} 等）、アンモニウムイオン、4級化された窒素原子を含むヘテロ環基、ホスホニウムイオンなどが挙げられる。

【0126】

吸着性基としてのメルカプト基はさらにまた、互変異性化してチオン基となっていててもよく、具体的にはチオアミド基（ここでは $-\text{C}(=\text{S})-\text{NH}-$ 基）、および

び該チオアミド基の部分構造を含む基、すなわち、鎖状もしくは環状のチオアミド基、チオウレイド基、チオウレタン基、またはジチオカルバミン酸エステル基などが挙げられる。ここで環状の例としてはチアゾリジン-2-チオン基、オキサゾリジン-2-チオン基、2-チオヒダントイン基、ローダニン基、イソローダニン基、チオバルビツール酸基、2-チオキソ-オキサゾリジン-4-オン基などが挙げられる。

【0127】

吸着性基としてチオン基とは、上述のメルカプト基が互変異性化してチオン基となった場合を含め、メルカプト基に互変異性化できない（チオン基の α 位に水素原子を持たない）、鎖状もしくは環状のチオアミド基、チオウレイド基、チオウレタン基、またはジチオカルバミン酸エステル基も含まれる。

【0128】

吸着性基として窒素原子、硫黄原子、セレン原子およびテルル原子から選ばれる少なくとも1つの原子を含むヘテロ環基とは、イミノ銀 ($>N Ag$) を形成しうる $-NH-$ 基をヘテロ環の部分構造として有する含窒素ヘテロ環基、または配位結合で銀イオンに配位し得る、 $'-S-'$ 基または $'-Se-'$ 基または $'-Te-'$ 基または $'=N-'$ 基をヘテロ環の部分構造として有するヘテロ環基で、前者の例としてはベンゾトリアゾール基、トリアゾール基、インダゾール基、ピラゾール基、テトラゾール基、ベンズイミダゾール基、イミダゾール基、プリン基などが、後者の例としてはチオフエン基、チアゾール基、オキサゾール基、ベンゾチアゾール基、ベンゾオキサゾール基、チアジアゾール基、オキサジアゾール基、トリアジン基、セレノアゾール基、ベンズセレノアゾール基、テルルアゾール基、ベンズテルルアゾール基などが挙げられる。好ましくは前者である。

【0129】

吸着性基としてスルフィド基とは、 $'-S-'$ の部分構造を有する基すべてが挙げられるが、好ましくはアルキル (またはアルキレン) $-S-$ アルキル (またはアルキレン)、アリール (またはアリーレン) $-S-$ アルキル (またはアルキレン)、アリール (またはアリーレン) $-S-$ アリール (またはアリーレン) の部分構造を有する基である。さらにこれらのスルフィド基は、環状構造を形成していてもよく、また $-S-S-$ 基となってもよい。環状構造を形成する場合の具体例としてはチオラン環、1, 3-ジチオラン環または1, 2-ジチオラン環、チアン環、ジチアン環、テトラヒドロ-1, 4-チアジン環 (チオモルホリン環) などを含む基が挙げられる。スルフィド基として特に好ましくはアルキル (またはアルキレン) $-S-$ アルキル (またはアルキレン) の部分構造を有する基である。

【0130】

吸着性基としてカチオン性基とは、4級化された窒素原子を含む基を意味し、具体的にはアンモニオ基または4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基を含む基である。但し、該カチオン性基が色素構造を形成する原子団 (例えばシアニン発色団) の一部となることはない。ここにアンモニオ基とは、トリアルキル

アンモニオ基、ジアルキルアリアルアンモニオ基、アルキルジアリアルアンモニオ基などで、例えばベンジルジメチルアンモニオ基、トリヘキシルアンモニオ基、フェニルジエチルアンモニオ基などが挙げられる。4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基とは、例えばピリジニオ基、キノリニオ基、イソキノリニオ基、イミダゾリオ基などが挙げられる。好ましくはピリジニオ基およびイミダゾリオ基であり、特に好ましくはピリジニオ基である。これら4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基は任意の置換基を有していてもよいが、ピリジニオ基およびイミダゾリオ基の場合、置換基として好ましくはアルキル基、アリアル基、アシルアミノ基、クロル原子、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基などが挙げられ、ピリジニオ基の場合、置換基として特に好ましくはフェニル基である。

【0131】

吸着性基としてエチニル基とは、 $-C \equiv CH$ 基を意味し、水素原子は置換されていてもよい。

上記の吸着性基は任意の置換基を有していてもよい。

【0132】

なお吸着性基の具体例としては、さらに特開平11-95355号の明細書4～7頁に記載されているものが挙げられる。

【0133】

本発明において吸着性基として好ましいものは、メルカプト置換含窒素ヘテロ環基（例えば2-メルカプトチアジアゾール基、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール基、5-メルカプトテトラゾール基、2-メルカプト-1, 3, 4-オキサジアゾール基、2-メルカプトベンズオキサゾール基、2-メルカプトベンズチアジアゾール基、1, 5-ジメチル-1, 2, 4-トリアゾリウム-3-チオレート基など）、またはイミノ銀 ($>NAg$) を形成しうる $-NH-$ 基をヘテロ環の部分構造として有する含窒素ヘテロ環基（例えば、ベンゾトリアゾール基、ベンズイミダゾール基、インダゾール基など）である。特に好ましくは、5-メルカプトテトラゾール基、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール基、およびベンゾトリアゾール基であり、最も好ましいのは、3-メルカプト-1, 2

、4-トリアゾール基、および5-メルカプトテトラゾール基である。

【0134】

これらの化合物のうち、分子内に2つ以上のメルカプト基を部分構造として有する化合物もまた特に好ましい化合物である。ここにメルカプト基(—SH)は、互変異性化できる場合にはチオン基となってもよい。この様な化合物の例としては、以上述べてきたメルカプト基もしくはチオン基を部分構造として有する吸着性基(例えば環形成チオアミド基、アルキルメルカプト基、アリールメルカプト基、ヘテロ環メルカプト基など)を分子内に2つ以上有する化合物であってもよいし、また吸着性基の中で、2つ以上のメルカプト基またはチオン基を部分構造として有する吸着性基(例えばジメルカプト置換含窒素テロ環基)を、1つ以上有していてもよい。

【0135】

2つ以上のメルカプト基を部分構造として有する吸着性基(ジメルカプト置換含窒素テロ環基など)の例としては、2,4-ジメルカプトピリミジン基、2,4-ジメルカプトトリアジン基、3,5-ジメルカプト-1,2,4-トリアゾール基、2,5-ジメルカプト-1,3-チアゾール基、2,5-ジメルカプト-1,3-オキサゾール基、2,7-ジメルカプト-5-メチル-s-トリアゾロ(1,5-A)-ピリミジン、2,6,8-トリメルカプトプリン、6,8-ジメルカプトプリン、3,5,7-トリメルカプト-s-トリアゾロトリアジン、4,6-ジメルカプトピラゾロピリミジン、2,5-ジメルカプトイミダゾールなどが挙げられ、2,4-ジメルカプトピリミジン基、2,4-ジメルカプトトリアジン基、3,5-ジメルカプト-1,2,4-トリアゾール基が特に好ましい。

【0136】

吸着性基は一般式(A)～(F)および一般式(1)～(3)のどこに置換されていてもよいが、一般式(A)～(D)においてはRED₁₁、RED₁₂、RED₂、RED₃に、一般式(E)、(F)においてはRED₄₁、R₄₁、RED₄₂、R₄₆～R₄₈に、一般式(1)～(3)においてはR₁、R₂、R₁₁、R₁₂、R₃₁、L₁、L₂₁、L₃₁を除く任意の位置に置換されていることが好ましく、さらに一

般式 (A) ~ (F) 全てで RED₁₁ ~ RED₄₂ に置換されていることがより好ましい。

【0137】

分光増感色素の部分構造とは分光増感色素の発色団を含む基であり、分光増感色素化合物から任意の水素原子または置換基を除いた残基である。分光増感色素の部分構造は一般式 (A) ~ (F) および一般式 (1) ~ (3) のどこに置換されていてもよいが、一般式 (A) ~ (D) においては RED₁₁、RED₁₂、RED₂、RED₃ に、一般式 (E)、(F) においては RED₄₁、R₄₁、RED₄₂、R₄₆ ~ R₄₈ に、一般式 (1) ~ (3) においては R₁、R₂、R₁₁、R₁₂、R₃₁、L₁、L₂₁、L₃₁ を除く任意の位置に置換されていることが好ましく、さらに一般式 (A) ~ (F) 全てで RED₁₁ ~ RED₄₂ に置換されていることがより好ましい。好ましい分光増感色素は、典型的にカラー増感技法で用いられる分光増感色素であり、例えばシアニン色素類、複合シアニン色素類、メロシアニン色素類、複合メロシアニン色素類、同極のシアニン色素類、スチリル色素類、ヘミシアニン色素類を含む。代表的な分光増感色素は、リサーチディスクロージャー、アイテム 36544、1994年9月に開示されている。前記リサーチディスクロージャー、もしくは F. M. Hamer の The Cyanine dyes and Related Compounds (Interscience Publishers, New York, 1964) に記載される手順によって当業者は、これらの色素を合成することができる。さらに特開平 11-95355 号 (米国特許 6,054,260 号) の明細書 7 ~ 14 頁に記載された色素類が全てそのまま当てはまる。

【0138】

本発明におけるタイプ 1 ~ 4 の化合物は、その総炭素数が 10 ~ 60 の範囲のものが好ましい。より好ましくは 15 ~ 50、さらに好ましくは 18 ~ 40 であり、特に好ましくは 18 ~ 30 である。

【0139】

本発明におけるタイプ 1 ~ 4 の化合物は、これを用いたハロゲン化銀写真感光材料が露光されることを引き金に 1 電子酸化され、引き続く反応の後、さらに 1

電子、あるいはタイプによっては2電子以上の電子が放出され、酸化されるが、その1電子目の酸化電位は、約1.4 V以下が好ましく、さらには1.0 V以下が好ましい。この酸化電位は好ましくは0 Vより高く、より好ましくは0.3 Vより高い。従って酸化電位は好ましくは約0～約1.4 V、より好ましくは約0.3～約1.0 Vの範囲である。

【0140】

ここに酸化電位はサイクリックボルタンメトリーの技法で測定でき、具体的には試料をアセトニトリル：水（0.1 Mの過塩素酸リチウムを含む）＝80％：20％（容量％）の溶液に溶解し、10分間窒素ガスを通気した後、ガラス状のカーボンディスクを動作電極に用い、プラチナ線を対電極に用い、そしてカロメル電極（SCE）を参照電極に用いて、25℃で、0.1 V／秒の電位走査速度で測定したものである。サイクリックボルタンメトリー波のピーク電位の時に酸化電位対SCEをとる。

【0141】

本発明におけるタイプ1～4の化合物が1電子酸化され、引き続き反応の後、さらに1電子を放出する化合物である場合には、この後段の酸化電位は好ましくは-0.5 V～-2 Vであり、より好ましくは-0.7 V～-2 Vであり、さらに好ましくは-0.9 V～-1.6 Vである。

【0142】

本発明におけるタイプ1～4の化合物が、1電子酸化され、引き続き反応の後、さらに2電子以上の電子を放出し、酸化される化合物である場合には、この後段の酸化電位については特に制限はない。2電子目の酸化電位と3電子目以降の酸化電位が明確に区別できない点で、これらを実際に正確に測定し区別することは困難な場合が多いためである。

【0143】

次にタイプ5の化合物について説明する。

タイプ5の化合物はX-Yで表され、ここにXは還元性基を、Yは脱離基を表し、Xで表される還元性基が1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続きX-Y結合の開裂反応を伴ってYを脱離してXラジカルを生成し、そこからさ

らにもう 1 電子を放出し得る化合物である。この様なタイプ 5 の化合物が酸化された時の反応は、以下の式で表すことができる。

【0144】

【化9】



【0145】

タイプ 5 の化合物は好ましくはその酸化電位が 0 ~ 1.4 V であり、より好ましくは 0.3 V ~ 1.0 V である。また上記反応式において生成するラジカル X^\bullet の酸化電位は -0.7 V ~ -2.0 V であることが好ましく、-0.9 V ~ -1.6 V がより好ましい。

【0146】

タイプ 5 の化合物は、好ましくは一般式 (G) で表される。

【0147】

一般式 (G)

【化10】



【0148】

一般式 (G) において RED_0 は還元性基を表し、 L_0 は脱離基を表し、 R_0 および R_{00} は水素原子または置換基を表す。 RED_0 と R_0 、および R_0 と R_{00} とは互いに結合して環構造を形成していてもよい。 RED_0 は一般式 (C) の RED_2 と同義の基を表し、その好ましい範囲も同じである。 R_0 および R_{00} は一般式 (C) の R_{21} および R_{22} と同義の基であり、その好ましい範囲も同じである。但し R_0 および R_{00} が、水素原子を除いて、 L_0 と同義の基を表すことはない。 RED_0 と R_0 とは互いに結合して環構造を形成していてもよく、ここに環構造の例とし

ては、一般式 (C) の RED_2 と R_{21} が連結して環構造を形成する場合と同じ例が挙げられ、その好ましい範囲も同じである。 R_0 と R_{00} とが互いに結合して形成される環構造の例としては、シクロペンタン環やテトラヒドロフラン環などが挙げられる。一般式 (G) において L_0 は、一般式 (C) の L_2 と同義の基であり、その好ましい範囲も同じである。

【0149】

一般式 (G) で表される化合物は分子内にハロゲン化銀への吸着性基、もしくは分光増感色素の部分構造を有していることが好ましいが、 L_0 がシリル基以外の基を表す時、分子内に吸着性基を同時に 2 つ以上有することはない。但しここで吸着性基としてのスルフィド基は、 L_0 に依らず、これを 2 つ以上有していてもよい。

【0150】

一般式 (G) で表される化合物が有するハロゲン化銀への吸着性基としては、本発明におけるタイプ 1～4 の化合物が有していてもよい吸着性基と同じものがその例として挙げられるが、さらに加えて、特開平 11-95355 号の明細書 4～7 頁に「ハロゲン化銀吸着基」として記載されているもの全てが挙げられ、好ましい範囲も同じである。

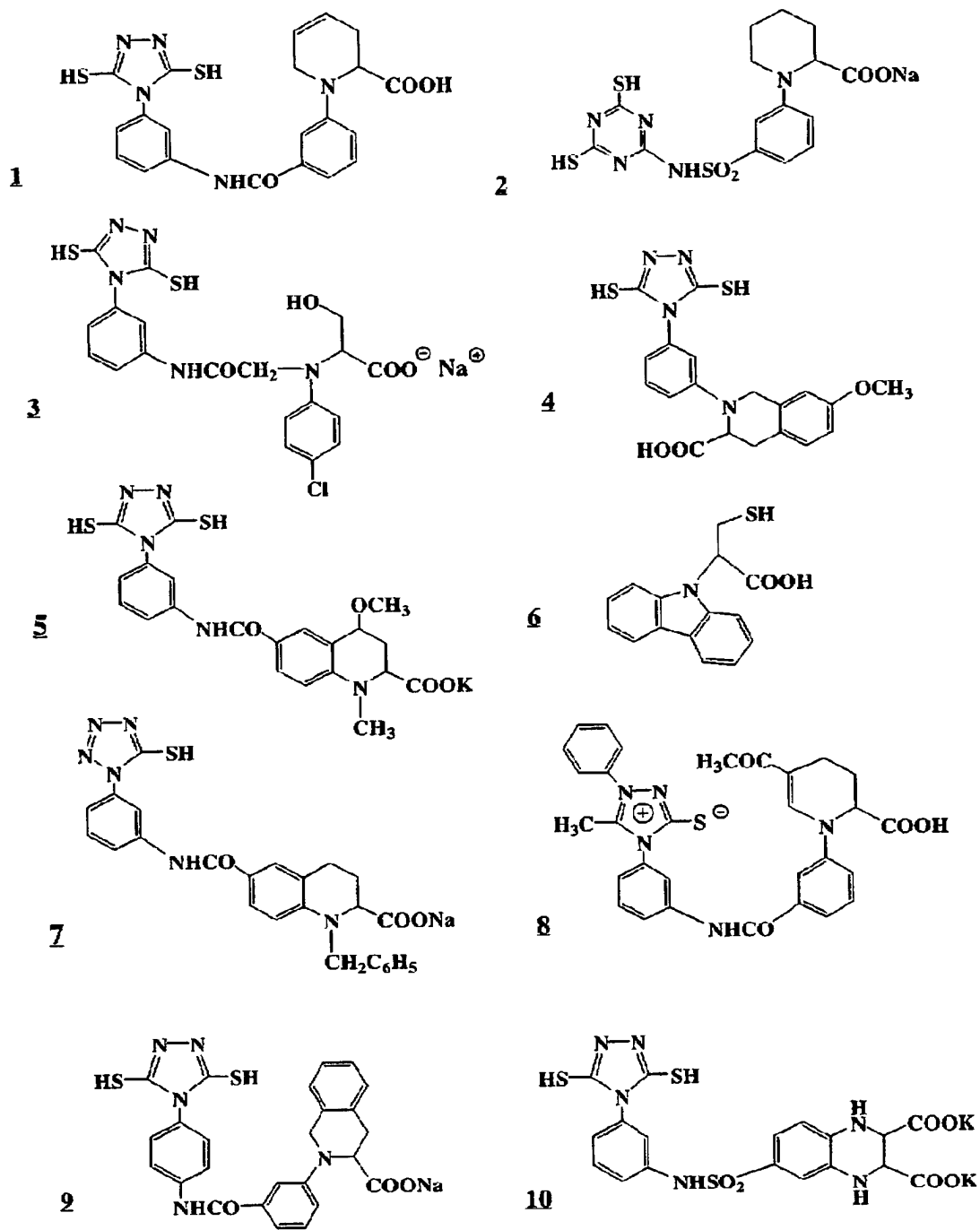
一般式 (G) で表される化合物が有していてもよい分光増感色素の部分構造とは、本発明におけるタイプ 1～4 の化合物が有していてもよい分光増感色素の部分構造と同じであるが、同時に特開平 11-95355 号の明細書 7～14 頁に「光吸収性基」として記載されているもの全てが挙げられ、好ましい範囲も同じである。

【0151】

以下に、本発明におけるタイプ 1～5 の化合物の具体例を列举するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

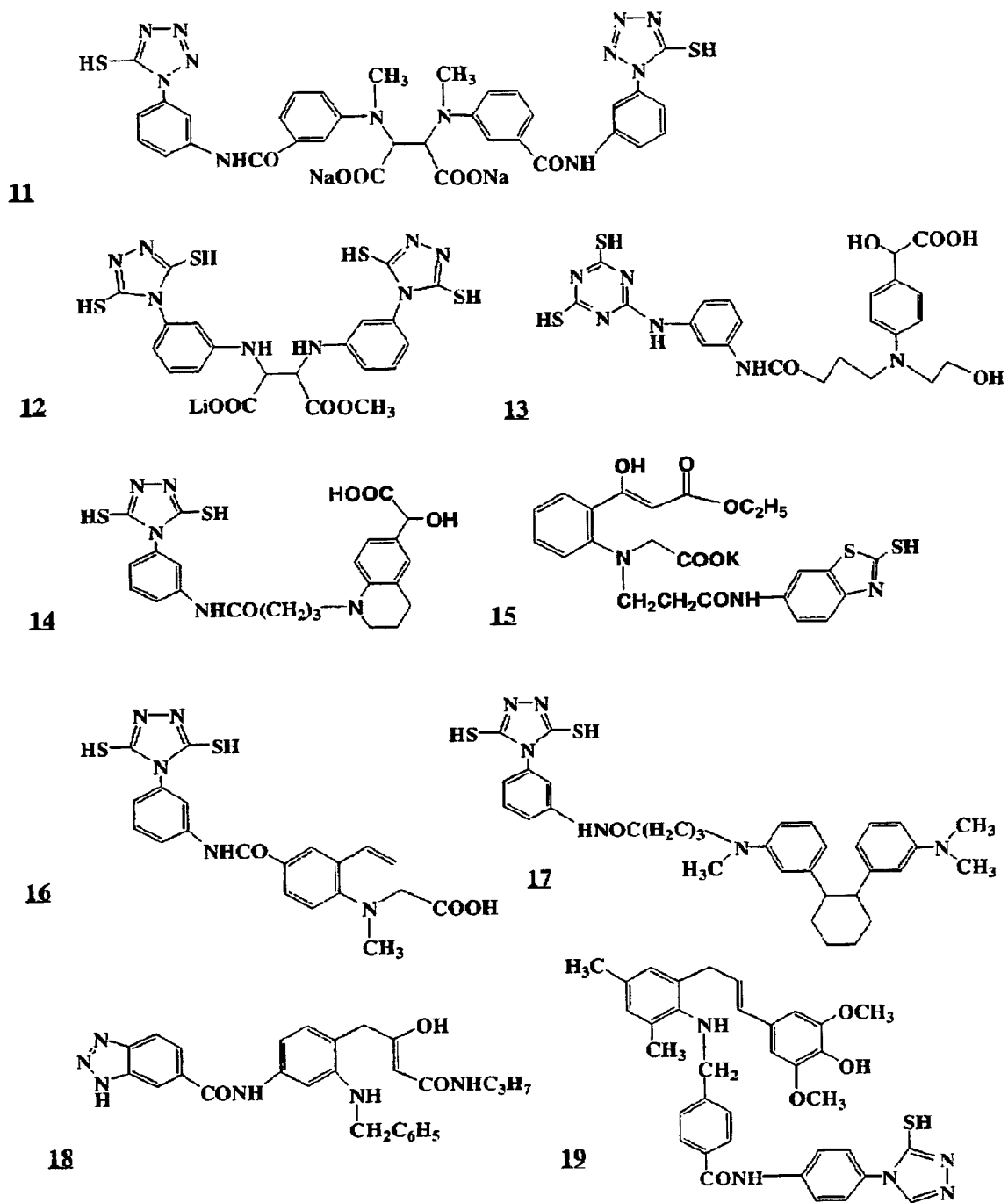
【0152】

【化 11】



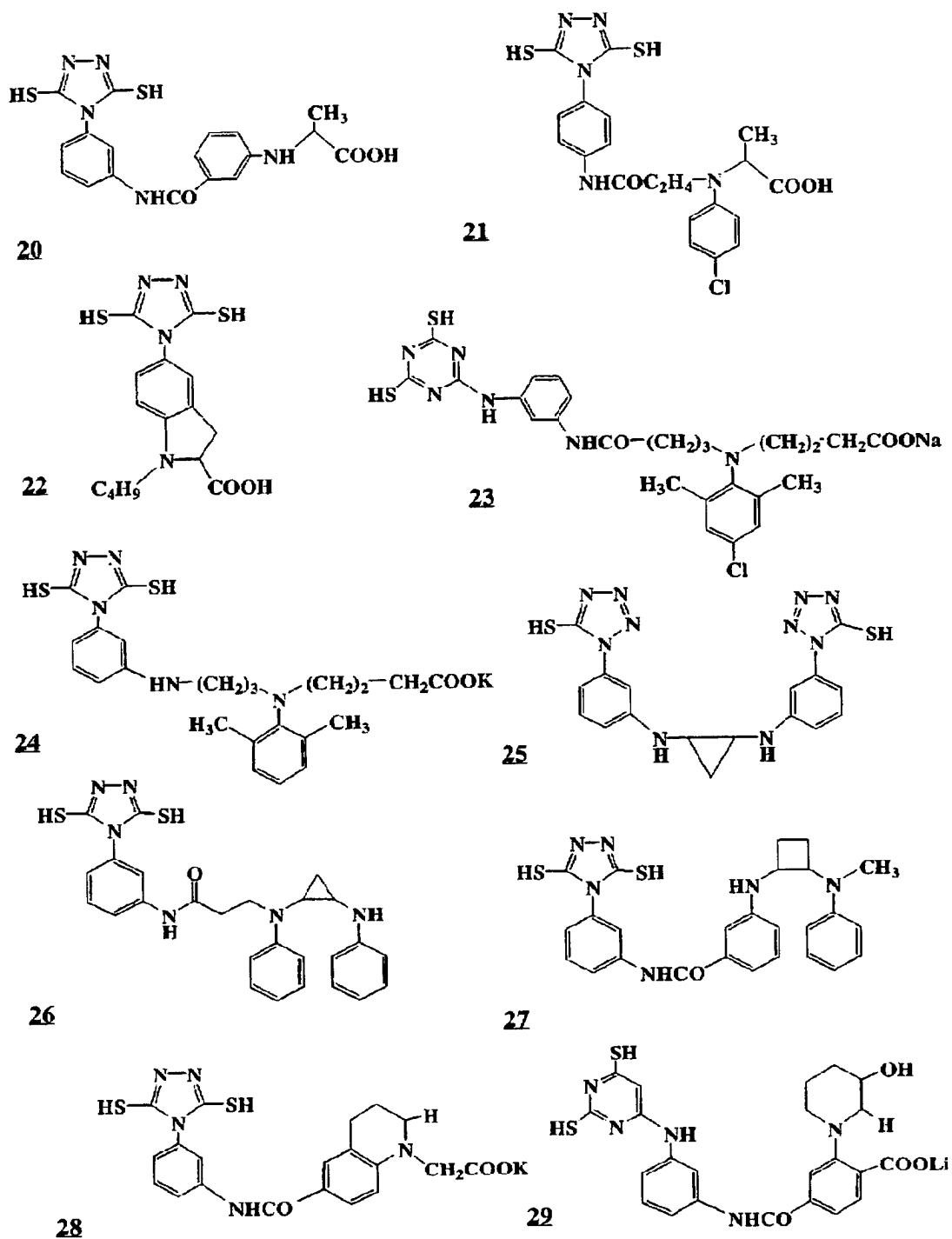
【0153】

【化 12】



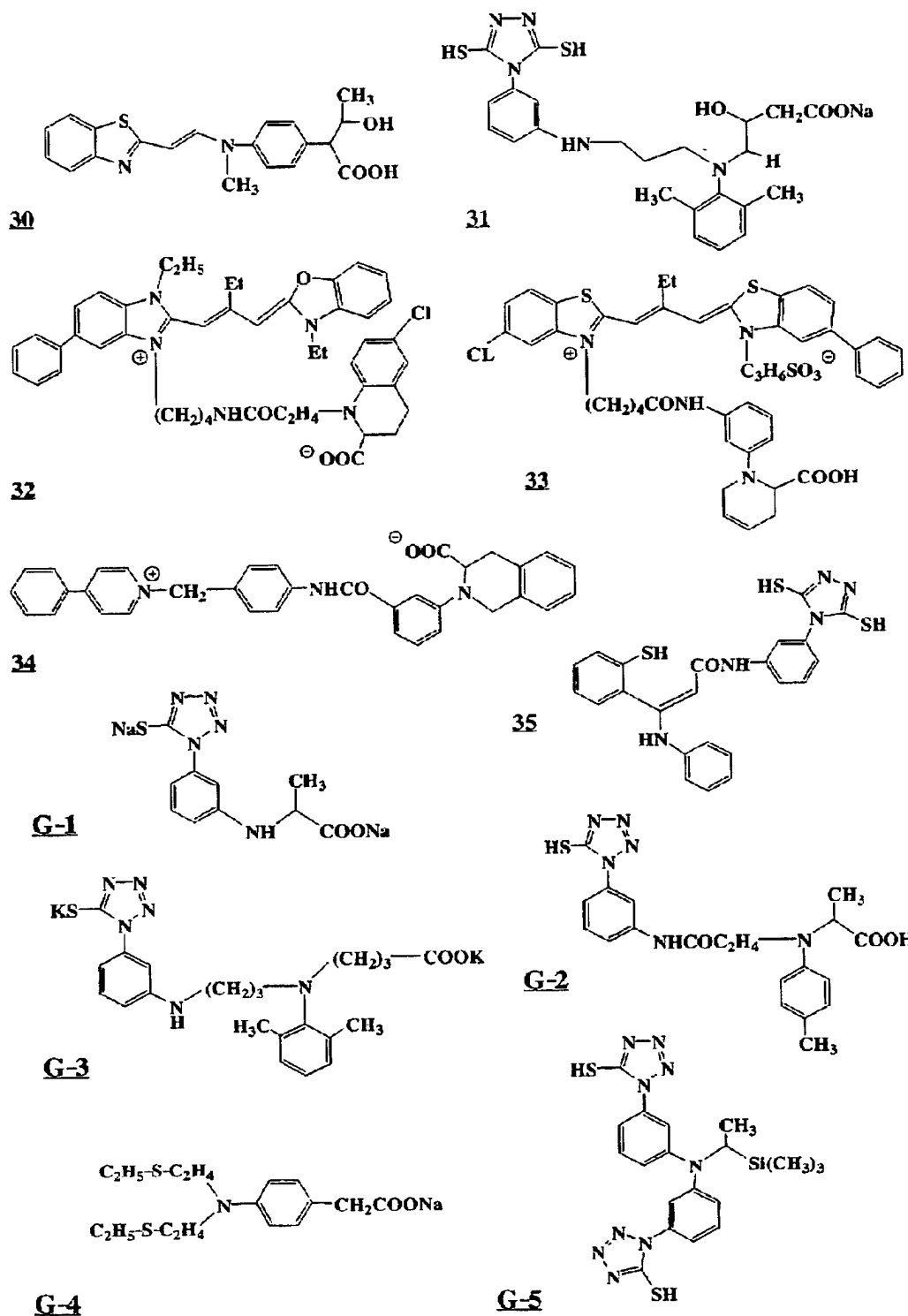
【0154】

【化 13】



【0155】

【化 14】



【0156】

本発明におけるタイプ 1～4 の化合物は、それぞれ特願 2002-19237

3号、特願2002-188537号、特願2002-188536号、特願2001-272137号、特願2002-192374号において、詳細に説明した化合物と同じものである。これら特許出願明細書に記載した具体的化合物例もまた、本発明におけるタイプ1～4の化合物の具体例として挙げるができる。また本発明におけるタイプ1～4の化合物の合成例も、これら特許に記載したものと同一である。

【0157】

本発明におけるタイプ5の化合物の具体例としては、さらに特開平9-211769号（28～32頁の表Eおよび表Fに記載の化合物PMT-1～S-37）、特開平9-211774号、特開平11-95355号（化合物INV1～36）、特表2001-500996号（化合物1～74、80～87、92～122）、米国特許5,747,235号、米国特許5,747,236号、欧州特許786692A1号（化合物INV1～35）、欧州特許893732A1号、米国特許6,054,260号、米国特許5,994,051号などの特許に記載の「1光子2電子増感剤」または「脱プロトン化電子供与増感剤」と称される化合物の例が、そのまま挙げられる。

【0158】

本発明におけるタイプ1～5の化合物は感光性ハロゲン化銀乳剤調製時、熱現像感光材料製造工程中のいかなる場合にも使用しても良い。例えば感光性ハロゲン化銀粒子形成時、脱塩工程、化学増感時、塗布前などである。またこれらの工程中の複数回に分けて添加することも出来る。添加位置として好ましくは、感光性ハロゲン化銀粒子形成終了時から脱塩工程の前、化学増感時（化学増感開始直前から終了直後）、塗布前であり、より好ましくは化学増感時から非感光性有機銀塩と混合される前までである。

【0159】

本発明におけるタイプ1～5の化合物は、水、メタノール、エタノールなどの水可溶性溶媒またはこれらの混合溶媒に溶解して添加することが好ましい。水に溶解する場合、pHを高くまたは低くした方が溶解度が上がる化合物については、pHを高くまたは低くして溶解し、これを添加しても良い。

【0160】

本発明におけるタイプ1～5の化合物は、感光性ハロゲン化銀と非感光性有機銀塩を含有する画像形成層中に使用するのが好ましいが、感光性ハロゲン化銀と非感光性有機銀塩を含有する画像形成層と共に保護層や中間層に添加しておき、塗布時に拡散させてもよい。これらの化合物の添加時期は増感色素の前後を問わず、それぞれ好ましくはハロゲン化銀1モル当り、 $1 \times 10^{-9} \sim 5 \times 10^{-1}$ モル、更に好ましくは $1 \times 10^{-8} \sim 5 \times 10^{-2}$ モルの割合でハロゲン化銀乳剤層に含有する。

【0161】

10) 増感色素

本発明に適用できる増感色素としてはハロゲン化銀粒子に吸着した際、所望の波長領域でハロゲン化銀粒子を分光増感できるもので、露光光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。本発明の熱現像感光材料は特に600nm以上900nm以下、または300nm以上500nm以下に分光感度ピークを持つように分光増感されていることが好ましい。増感色素及び添加法については、特開平11-65021号の段落番号0103～0109、特開平10-186572号一般式(II)で表される化合物、特開平11-119374号の一般式(I)で表される色素及び段落番号0106、米国特許第5,510,236号、同第3,871,887号実施例5に記載の色素、特開平2-96131号、特開昭59-48753号に開示されている色素、欧州特許公開第0803764A1号の第19ページ第38行～第20ページ第35行、特願2000-86865号、特願2000-102560号、特願2000-205399号等に記載されている。これらの増感色素は単独で用いてもよく、2種以上組合せて用いてもよい。

【0162】

本発明における増感色素の添加量は、感度やカブリの性能に合わせて所望の量にすることができるが、画像形成層のハロゲン化銀1モル当たり $10^{-6} \sim 1$ モルが好ましく、さらに好ましくは $10^{-4} \sim 10^{-1}$ モルである。

【0163】

本発明は分光増感効率を向上させるため、強色増感剤を用いることができる。本発明に用いる強色増感剤としては、欧州特許公開第587,338号、米国特許第3,877,943号、同第4,873,184号、特開平5-341432号、同11-109547号、同10-111543号等に記載の化合物が挙げられる。

【0164】

11) ハロゲン化銀の併用

本発明に用いられる熱現像感光材料中の感光性ハロゲン化銀乳剤は、二種以上（例えば、平均粒子サイズの異なるもの、ハロゲン組成の異なるもの、晶癖の異なるもの、化学増感の条件の異なるもの）併用することが必要である。感度の異なる感光性ハロゲン化銀を複数種用いることで階調を調節することができる。これらに関する技術としては特開昭57-119341号、同53-106125号、同47-3929号、同48-55730号、同46-5187号、同50-73627号、同57-150841号などが挙げられる。感度差としてはそれぞれの乳剤で0.210 log E以上の差を持たせることが好ましい。

【0165】

12) ハロゲン化銀と有機銀塩の混合

本発明における感光性ハロゲン化銀の粒子は、非感光性有機銀塩の存在しないところで形成され、化学増感されることが特に好ましい。有機銀塩に対してハロゲン化剤を添加することによってハロゲン化銀を形成する方法では十分な感度が達成できない場合があるからである。

ハロゲン化銀と有機銀塩を混合する方法としては、別々に調製した感光性ハロゲン化銀と有機銀塩を高速攪拌機やボールミル、サンドミル、コロイドミル、振動ミル、ホモジナイザー等で混合する方法や、あるいは有機銀塩の調製中のいずれかのタイミングで調製終了した感光性ハロゲン化銀を混合して有機銀塩を調製する方法等があげられる。いずれの方法でも本発明の効果を好ましく得ることができる。

【0166】

13) ハロゲン化銀の塗布液への混合

本発明におけるハロゲン化銀の画像形成層塗布液中への好ましい添加時期は、塗布する180分前から直前、好ましくは60分前から10秒前であるが、混合方法及び混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法やN. Harnby、M. F. Edwards、A. W. Nienow著、高橋幸司訳‘液体混合技術’（日刊工業新聞社刊、1989年）の第8章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

【0167】

3. 非感光性有機銀塩

1) 組成

本発明に用いる非感光性有機銀塩は、光に対して比較的安定であるが、露光された感光性ハロゲン化銀及び還元剤の存在下で、80℃或いはそれ以上に加熱された場合に銀画像を形成する銀塩である。有機銀塩は銀イオンを還元できる源を含む任意の有機物質であってよい。このような非感光性の有機銀塩については、特開平10-62899号の段落番号0048～0049、欧州特許公開第0803764A1号の第18ページ第24行～第19ページ第37行、欧州特許公開第0962812A1号、特開平11-349591号、特開2000-7683号、同2000-72711号等に記載されている。有機酸の銀塩、特に（炭素数が10～30、好ましくは15～28の）長鎖脂肪族カルボン酸の銀塩が好ましい。有機銀塩の好ましい例としては、ベヘン酸銀、アラキジン酸銀、ステアリン酸銀、オレイン酸銀、ラウリン酸銀、カプロン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、これらの混合物などを含む。本発明においては、これら有機銀塩の中でも、ベヘン酸銀含有率50モル%以上100モル%以下の有機酸銀を用いることが好ましい。特にベヘン酸銀含有率は75モル%以上98モル%以下であることが好ましい。

【0168】

本発明に用いることができる有機銀塩の形状としては特に制限はなく、針状、棒状、平板状、りん片状でもよい。

本発明においてはりん片状の有機銀塩が好ましい。本明細書において、りん片状の有機銀塩とは、次のようにして定義する。有機銀塩を電子顕微鏡で観察し、有機銀塩粒子の形状を直方体と近似し、この直方体の辺を一番短かい方から a 、 b 、 c とした (c は b と同じであってもよい。) とき、短い方の数値 a 、 b で計算し、次のようにして x を求める。

$$x = b / a$$

【0169】

このようにして 200 個程度の粒子について x を求め、その平均値 x (平均) としたとき、 x (平均) ≥ 1.5 の関係を満たすものをりん片状とする。好ましくは $3.0 \geq x$ (平均) ≥ 1.5 、より好ましくは $1.5 \geq x$ (平均) ≥ 1.5 である。因みに針状とは $1 \leq x$ (平均) < 1.5 である。

【0170】

りん片状粒子において、 a は b と c を辺とする面を主平面とした平板状粒子の厚さとみることができる。 a の平均は $0.01 \mu\text{m}$ 以上 $0.3 \mu\text{m}$ 以下が好ましく $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $0.23 \mu\text{m}$ 以下がより好ましい。 c/b の平均は好ましくは 1 以上 6 以下、より好ましくは 1 以上 4 以下、さらに好ましくは 1 以上 3 以下、特に好ましくは 1 以上 2 以下である。

【0171】

有機銀塩の粒子サイズ分布は単分散であることが好ましい。単分散とは短軸、長軸それぞれの長さの標準偏差を短軸、長軸それぞれで割った値の 100 分率が好ましくは 100% 以下、より好ましくは 80% 以下、更に好ましくは 50% 以下であることを指す。有機銀塩の形状の測定方法としては有機銀塩分散物の透過型電子顕微鏡像より求めることができる。単分散性を測定する別の方法として、有機銀塩の体積加重平均直径の標準偏差から求める方法があり、体積加重平均直径で割った値の百分率 (変動係数) が好ましくは 100% 以下、より好ましくは 80% 以下、更に好ましくは 50% 以下である。測定方法としては例えば液中に分散した有機銀塩にレーザー光を照射し、その散乱光のゆらぎの時間変化に対する自己相関関数を求めることにより得られた粒子サイズ (体積加重平均直径) から求めることができる。

【0172】

本発明に用いられる有機酸銀の製造及びその分散法は、公知の方法等を適用することができる。例えば上記の特開平10-62899号、欧州特許公開第0803763A1号、欧州特許公開第0962812A1号、特開平11-349591号、特開2000-7683号、同2000-72711号、特開2001-163827号、特開2001-163889～90号、同11-203413号、特願2000-90093号、同2000-195621号、同2000-191226号、同2000-213813号、同2000-214155号、同2000-191226号等を参考にすることができる。

【0173】

本発明において有機銀塩水分散液と感光性銀塩水分散液を混合して感光材料を製造することが可能である。混合する際に2種以上の有機銀塩水分散液と2種以上の感光性銀塩水分散液を混合することは、写真特性の調節のために好ましく用いられる方法である。

【0174】

本発明における有機銀塩は、所望の量で利用できるが、銀量として0.1～5 g/m²が好ましく、さらに好ましくは1～3 g/m²である。特に好ましく1.2～2.5 g/m²である。

【0175】

4. 還元剤

本発明の熱現像感光材料は、有機銀塩のための還元剤を含む。該還元剤は、銀イオンを金属銀に還元できる任意の物質（好ましくは有機物）でよい。該還元剤の例は、特開平11-65021号、段落番号0043～0045や、欧州特許0803764号、p. 7、34行～p. 18、12行に記載されている。

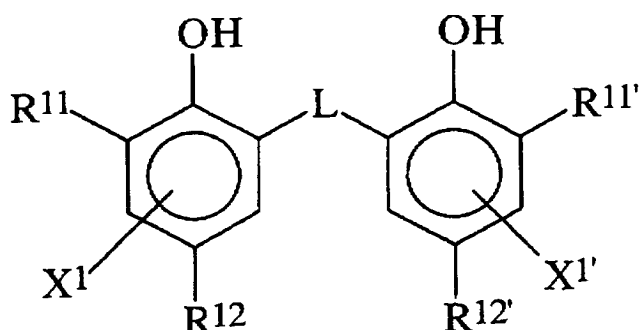
【0176】

本発明に用いられる好ましい還元剤は、フェノール性水酸基のオルト位に置換基を有するいわゆるヒンダードフェノール系還元剤、あるいはビスフェノール系還元剤である。特に次の一般式（R）で表される化合物が好ましい。

【0177】

一般式 (R)

【化15】



【0178】

一般式 (R) においては、 R^{11} および $R^{11'}$ は各々独立に炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を表す。 R^{12} および $R^{12'}$ は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な置換基を表す。L は $-S-$ 基または $-CH(R^{13})-$ 基を表す。 R^{13} は水素原子または炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を表す。 X^1 および $X^{1'}$ は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。

【0179】

各置換基について詳細に説明する。

1) R^{11} および $R^{11'}$

R^{11} および $R^{11'}$ は各々独立に置換または無置換の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基であり、アルキル基の置換基は特に限定されることはないが、好ましくは、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ホスホリル基、アシル基、カルバモイル基、エステル基、ハロゲン原子等があげられる。

【0180】

2) R^{12} および $R^{12'}$ 、 X^1 および $X^{1'}$

R^{12} および $R^{12'}$ は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。

X^1 および $X^{1'}$ は、各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。それぞれベンゼン環に置換可能な基としては、好ましくはアルキル基、アリ

ール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルアミノ基があげられる。

【0181】

3) L

Lは-S-基または-CHR¹³-基を表す。R¹³は水素原子または炭素数1～20のアルキル基を表し、アルキル基は置換基を有していてもよい。

R¹³の無置換のアルキル基の具体例はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ウンデシル基、イソプロピル基、1-エチルペンチル基、2, 4, 4-トリメチルペンチル基などがあげられる。

【0182】

アルキル基の置換基の例はR¹¹の置換基と同様で、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ホスホリル基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基などがあげられる。

【0183】

4) 好ましい置換基

R¹¹およびR^{11'}として好ましくは炭素数3～15の2級または3級のアルキル基であり、具体的にはイソプロピル基、イソブチル基、t-ブチル基、t-アミル基、t-オクチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-メチルシクロプロピル基などがあげられる。R¹¹およびR^{11'}としてより好ましくは炭素数4～12の3級アルキル基で、その中でもt-ブチル基、t-アミル基、1-メチルシクロヘキシル基が更に好ましく、t-ブチル基が最も好ましい。

【0184】

R¹²およびR^{12'}として好ましくは炭素数1～20のアルキル基であり、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、t-ブチル基、t-アミル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、ベンジル基、メトキシメチル基、メトキシエチル基などがあげられる。より好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、t-ブチル基である。

【0185】

X^1 および $X^{1'}$ は、好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基で、より好ましくは水素原子である。

【0186】

Lは好ましくは $-CHR^{13}-$ 基である。

【0187】

R^{13} として好ましくは水素原子または炭素数1～15のアルキル基であり、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、2, 4, 4-トリメチルペンチル基が好ましい。 R^{13} として特に好ましいのは水素原子、メチル基、プロピル基またはイソプロピル基である。

【0188】

R^{13} が水素原子である場合、 R^{12} および $R^{12'}$ は好ましくは炭素数2～5のアルキル基であり、エチル基、プロピル基がより好ましく、エチル基が最も好ましい。

【0189】

R^{13} が炭素数1～8の1級または2級のアルキル基である場合、 R^{12} および $R^{12'}$ はメチル基が好ましい。 R^{13} の炭素数1～8の1級または2級のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基が更に好ましい。

【0190】

R^{11} 、 $R^{11'}$ および R^{12} 、 $R^{12'}$ とがいずれもメチル基である場合、 R^{13} は2級のアルキル基であることが好ましい。この場合、 R^{13} の2級アルキル基としてはイソプロピル基、イソブチル基、1-エチルペンチル基が好ましく、イソプロピル基がより好ましい。

【0191】

上記還元剤は、 R^{11} 、 $R^{11'}$ および R^{12} および $R^{12'}$ 、および R^{13} の組合せにより、種々の熱現像性能が異なる。2種以上の還元剤を種々の混合比率で併用することによってこれらの熱現像性能を調整することができるので、目的によっては還元剤を2種類以上組み合わせて使用することが好ましい。

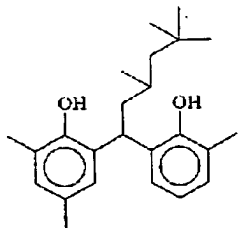
【0192】

以下に本発明における一般式 (R) で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

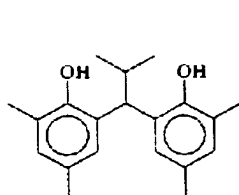
【0193】

【化16】

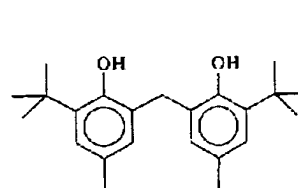
(R-1)



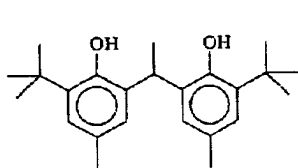
(R-2)



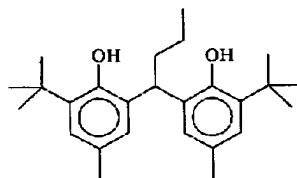
(R-3)



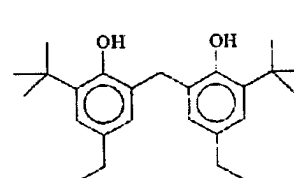
(R-4)



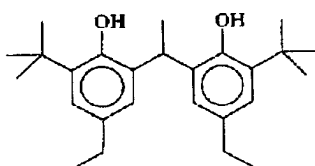
(R-5)



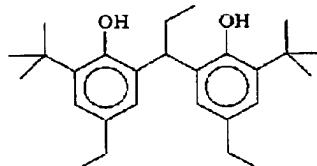
(R-6)



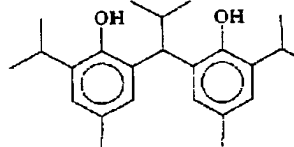
(R-7)



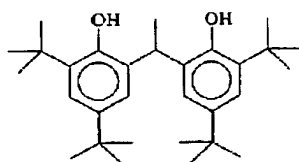
(R-8)



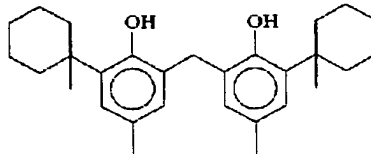
(R-9)



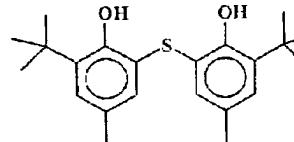
(R-10)



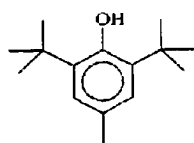
(R-11)



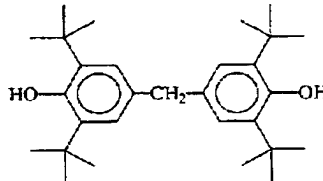
(R-12)



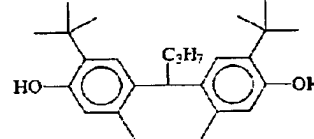
(R-13)



(R-14)



(R-15)



【0194】

本発明において還元剤の添加量は $0.01 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$ であることが好ましく、 $0.1 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$ であることがより好ましく、画像形成層を有する

面の銀 1 モルに対しては 5 ～ 50 モル%含まれることが好ましく、10 ～ 40 モル%で含まれることがさらに好ましい。

【0195】

本発明における還元剤は、有機銀塩、および感光性ハロゲン化銀を含む画像形成層、およびその隣接層に添加することができるが、画像形成層に含有させることがより好ましい。

【0196】

本発明における還元剤は溶液形態、乳化分散形態、固体微粒子分散物形態など、いかなる方法で塗布液に含有せしめ、感光材料に含有させてもよい。

【0197】

よく知られている乳化分散法としては、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製する方法が挙げられる。

【0198】

また、固体微粒子分散法としては、還元剤を水等の適当な溶媒中にボールミル、コロイドミル、振動ボールミル、サンドミル、ジェットミル、ローラーミルあるいは超音波によって分散し、固体分散物を作製する方法が挙げられる。好ましくは、サンドミルを使った分散方法である。尚、その際に保護コロイド（例えば、ポリビニルアルコール）、界面活性剤（例えばトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム（3つのイソプロピル基の置換位置が異なるものの混合物）などのアニオン性界面活性剤）を用いてもよい。水分散物には防腐剤（例えばベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩）を含有させることができる。

【0199】

特に好ましいのは、還元剤の固体粒子分散法であり、平均粒子サイズ $0.01\ \mu\text{m}$ ～ $10\ \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.05\ \mu\text{m}$ ～ $5\ \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.1\ \mu\text{m}$ ～ $1\ \mu\text{m}$ の微粒子として添加するのが好ましい。本願においては他の固体分散物もこの範囲の粒子サイズに分散して用いるのが好ましい。

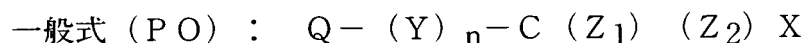
【0200】

5. カブリ防止剤

本発明の熱現像感光材料において、ハロゲン化銀乳剤または／及び有機銀塩は、カブリ防止剤、安定剤及び安定剤前駆体によって、付加的なかぶりの生成に対して更に保護され、在庫貯蔵中における感度の低下に対して安定化させることができる。単独または組合せて使用することができる適当なカブリ防止剤、安定剤及び安定剤前駆体は、米国特許第2,131,038号明細書及び同第2,694,716号明細書に記載のチアゾニウム塩、米国特許第2,886,487号明細書及び同第2,444,605号明細書に記載のアザインデン、特開平9-329865号及び米国特許第6,083,681号明細書に記載の化合物、米国特許第2,728,663号明細書に記載の水銀塩、米国特許第3,287,135号明細書に記載のウラゾール、米国特許第3,235,652号明細書に記載のスルホカテコール、英国特許第623,448号明細書に記載のオキシム、ニトロン、ニトロインダゾール、米国特許第2,839,405号明細書に記載の多価金属塩、米国特許第3,220,839号明細書に記載のチウロニウム塩、米国特許第2,566,263号明細書及び同第2,597,915号明細書に記載のパラジウム、白金及び金塩、米国特許第4,108,665号明細書及び同第4,442,202号明細書に記載のハロゲン置換有機化合物、米国特許第4,128,557号明細書、同第4,137,079号明細書、第4,138,365号明細書及び同第4,459,350号明細書に記載のトリアジンならびに米国特許第4,411,985号明細書に記載のリン化合物などがある。

【0201】

カブリ防止剤としては有機ハロゲン化物が好適であり、中でもポリハロメチル化合物、特にトリハロメチルスルホン化合物が好ましい。更には、次の一般式（PO）の化合物であることが好ましい。



式中、Qはヘテロ環基を表し、Yは2価の連結基を表し、nは0または1を表し、Z₁、Z₂はハロゲン原子を表し、Xは水素原子、または電子求引性基を表す。

【0202】

Qは窒素原子を1ないし3含有する含窒素ヘテロ環基が好ましく、2-ピリジル基、2-キノリル基が特に好ましい。

【0203】

Xは、好ましくは電子求引性基であり、より好ましくはハロゲン原子、脂肪族・アリールもしくは複素環スルホニル基、脂肪族・アリールもしくは複素環アシル基、脂肪族・アリールもしくは複素環オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基であり、特に好ましくはハロゲン原子である。ハロゲン原子の中でも、好ましくは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子であり、更に好ましくは塩素原子、臭素原子であり、特に好ましくは臭素原子である。

【0204】

Yは好ましくは $-C(=O)-$ 、 $-SO-$ または $-SO_2-$ を表し、より好ましくは $-C(=O)-$ 、 $-SO_2-$ であり、特に好ましくは $-SO_2-$ である。
nは、0または1を表し、好ましくは1である。

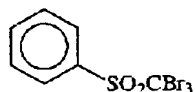
【0205】

以下に本発明における一般式(P O)の化合物を示すが、本発明はこれらの化合物に限定されるものではない。

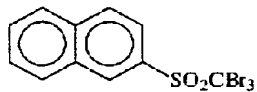
【0206】

【化 17】

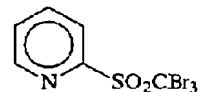
(PO-1)



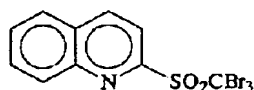
(PO-2)



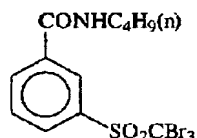
(PO-3)



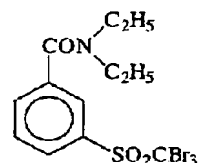
(PO-4)



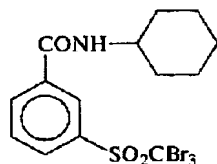
(PO-5)



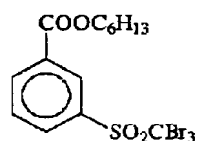
(PO-6)



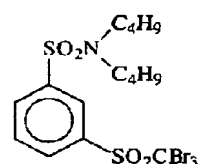
(PO-7)



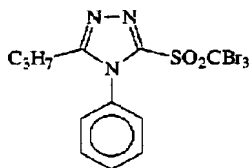
(PO-8)



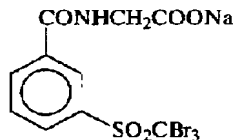
(PO-9)



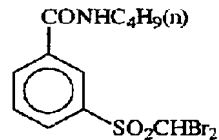
(PO-10)



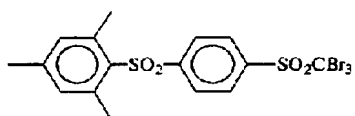
(PO-11)



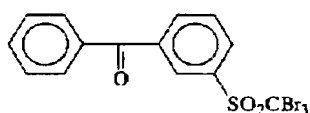
(PO-12)



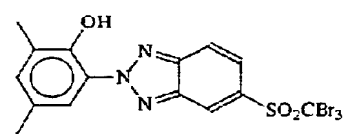
(PO-13)



(PO-14)



(PO-15)



【0207】

本発明における一般式 (PO) で表される化合物は、画像形成層の非感光性銀塩 1 モル当たり、 10^{-4} ~ 0.8 モルの範囲で使用する事が好ましく、より好ましくは 10^{-3} ~ 0.1 モルの範囲で、さらに好ましくは 5×10^{-3} ~ 0.05 モルの範囲で使用する事が好ましい。

特に、ヨウ化銀含有率の高い組成のハロゲン化銀を用いた場合、十分なかぶり防止効果を得るためにはこの一般式 (PO) の化合物の添加量は重要であり、 $5 \times 10^{-3} \sim 0.03$ モルの範囲で使用する事が最も好ましい。

【0208】

本発明において、一般式 (PO) で表される化合物を感光材料に含有せしめる方法としては、前記還元剤の含有方法に記載の方法が挙げられる。

【0209】

一般式 (PO) で表される化合物の融点は 200°C 以下であることが好ましく、さらに好ましくは 170°C 以下がよい。

【0210】

本発明に用いられるその他の有機ポリハロゲン化物として、特開平 11-65021 号の段落番号 0111~0112 に記載の特許に開示されているものが挙げられる。特に特願平 11-87297 号の式 (P) で表される有機ハロゲン化合物、特開平 10-339934 号の一般式 (II) で表される有機ポリハロゲン化合物、特願平 11-205330 号に記載の有機ポリハロゲン化合物が好ましい。

【0211】

6. 現像促進剤

本発明の熱現像感光材料では、現像促進剤として特開 2000-267222 号や特開 2000-330234 号等に記載の一般式 (A) で表されるスルホンアミドフェノール系の化合物、特開 2001-92075 号記載の一般式 (II) で表されるヒンダードフェノール系の化合物、特開平 10-62895 号や特開平 11-15116 号等に記載の一般式 (I)、特願 2001-074278 号に記載の一般式 (1) で表されるヒドラジン系の化合物、特願 2000-76240 号に記載されている一般式 (2) で表されるフェノール系またはナフトール系の化合物が好ましく用いられる。これらの現像促進剤は還元剤に対して 0.1~20 モル% の範囲で使用され、好ましくは 0.5~10 モル% の範囲で、より好ましくは 1~5 モル% の範囲である。感材への導入方法は還元剤同様の方法があげられるが、特に固体分散物または乳化分散物として添加することが好ましい。

。乳化分散物として添加する場合、常温で固体である高沸点溶剤と低沸点の補助溶剤を使用して分散した乳化分散物として添加するか、もしくは高沸点溶剤を使用しない所謂オイルレス乳化分散物として添加することが好ましい。

【 0 2 1 2 】

本発明においては上記現像促進剤の中でも、特願 2 0 0 1 - 0 7 4 2 7 8 号に記載の一般式（１）で表されるヒドラジン系の化合物および特願 2 0 0 0 - 7 6 2 4 0 号に記載されている一般式（２）で表されるフェノール系またはナフトール系の化合物が特に好ましい。

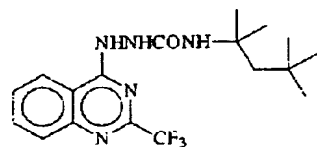
【 0 2 1 3 】

以下、本発明における現像促進剤の好ましい具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

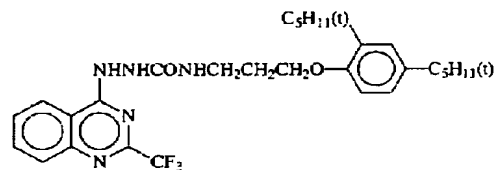
【 0 2 1 4 】

【化 18】

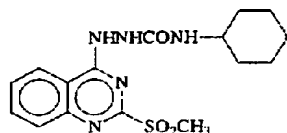
(A-1)



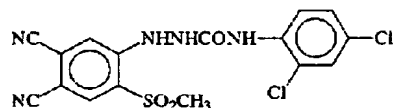
(A-2)



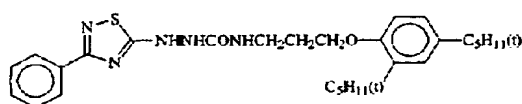
(A-3)



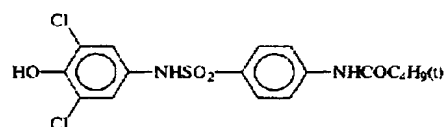
(A-4)



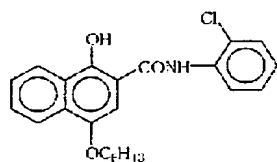
(A-5)



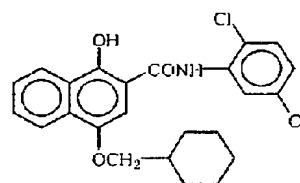
(A-6)



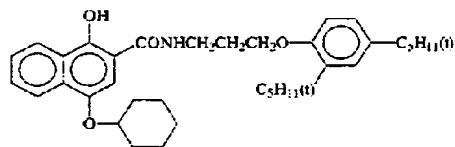
(A-7)



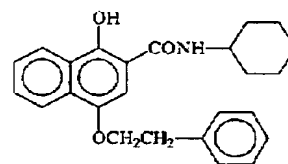
(A-8)



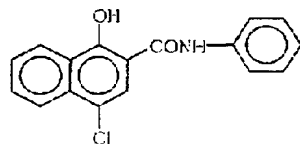
(A-9)



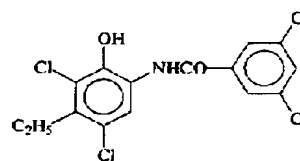
(A-10)



(A-11)



(A-12)



【0215】

7. 水素結合性化合物

本発明では、還元剤の芳香族性の水酸基（-OH）と水素結合を形成することが可能な基を有する非還元性の化合物を併用することが好ましい。

【0216】

水素結合を形成しうる基としては、ホスホリル基、スルホキシド基、スルホニル基、カルボニル基、アミド基、エステル基、ウレタン基、ウレイド基、3級アミノ基、含窒素芳香族基などが挙げられる。その中でも好ましいのはホスホリル基、スルホキシド基、アミド基（但し、 $>N-H$ 基を持たず、 $>N-Ra$ （ Ra はH以外の置換基）のようにブロックされている。）、ウレタン基（但し、 $>N-H$ 基を持たず、 $>N-Ra$ （ Ra はH以外の置換基）のようにブロックされている。）、ウレイド基（但し、 $>N-H$ 基を持たず、 $>N-Ra$ （ Ra はH以外の置換基）のようにブロックされている。）を有する化合物である。

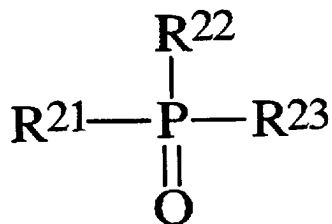
【0217】

本発明で、特に好ましい水素結合性化合物は下記一般式（D）で表される化合物である。

【0218】

一般式（D）

【化19】



【0219】

一般式（D）において R^{21} ないし R^{23} は各々独立にアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基またはヘテロ環基を表し、これらの基は無置換であっても置換基を有していてもよい。

【0220】

R^{21} ないし R^{23} が置換基を有する場合の置換基としてはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基、アシル基、アシルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホンアミド基、アシルオキシ基、オキシカル

ボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、ホスホリル基などがあげられ、置換基として好ましいのはアルキル基またはアリール基でたとえばメチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*t*-オクチル基、フェニル基、4-アルコキシフェニル基、4-アシルオキシフェニル基などがあげられる。

【0221】

R^{21} ないし R^{23} のアルキル基としては具体的にはメチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基、ドデシル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、*t*-オクチル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、ベンジル基、フェネチル基、2-フェノキシプロピル基などがあげられる。

【0222】

アリール基としてはフェニル基、クレジル基、キシリル基、ナフチル基、4-*t*-ブチルフェニル基、4-*t*-オクチルフェニル基、4-アニシジル基、3,5-ジクロロフェニル基などが挙げられる。

【0223】

アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、3,5,5-トリメチルヘキシルオキシ基、ドデシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、4-メチルシクロヘキシルオキシ基、ベンジルオキシ基等が挙げられる。

【0224】

アリールオキシ基としてはフェノキシ基、クレジルオキシ基、イソプロピルフェノキシ基、4-*t*-ブチルフェノキシ基、ナフトキシ基、ビフェニルオキシ基等が挙げられる。

【0225】

アミノ基としてはジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジオクチルアミノ基、*N*-メチル-*N*-ヘキシルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基、ジフェニルアミノ基、*N*-メチル-*N*-フェニルアミノ基等が挙げられる。

【0226】

R²¹ないしR²³としてはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基が好ましい。本発明の効果の点ではR²¹ないしR²³のうち少なくとも一つ以上がアルキル基またはアリール基であることが好ましく、二つ以上がアルキルまたはアリール基であることがより好ましい。また、安価に入手する事ができるという点ではR²¹ないしR²³が同一の基である場合が好ましい。

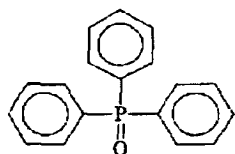
【 0 2 2 7 】

以下に本発明における一般式（D）の化合物をはじめとする水素結合性化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

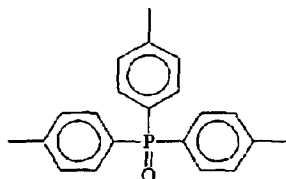
【 0 2 2 8 】

【化 20】

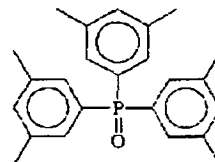
(D-1)



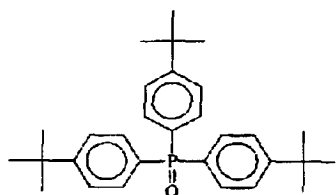
(D-2)



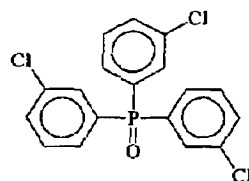
(D-3)



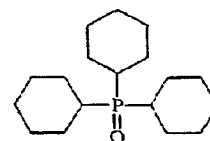
(D-4)



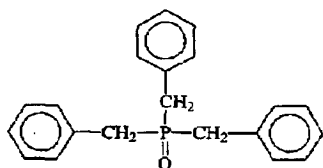
(D-5)



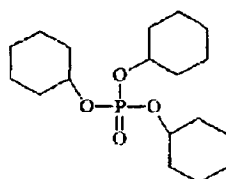
(D-6)



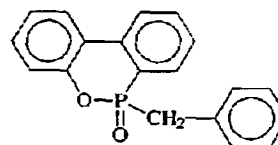
(D-7)



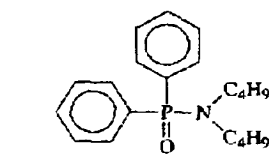
(D-8)



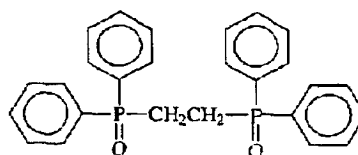
(D-9)



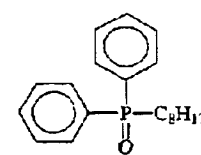
(D-10)



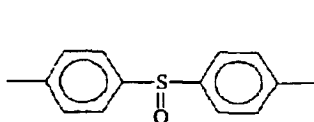
(D-11)



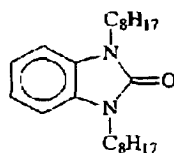
(D-12)



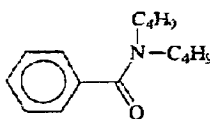
(D-13)



(D-14)



(D-15)



【0229】

水素結合性化合物の具体例は上述の他に特願 2000-192191号、同 2000-194811号に記載のものがあげられる。

【0230】

本発明における水素結合性化合物は、還元剤と同様に溶液形態、乳化分散形態

、固体分散微粒子分散物形態で塗布液に含有せしめ、感光材料中で使用することができる。これらの化合物は、溶液状態でフェノール性水酸基を有する化合物と水素結合による錯体を形成しており、還元剤と本発明における一般式（A）の化合物との組み合わせによっては錯体として結晶状態で単離することができる。

【0231】

このようにして単離した結晶粉体を固体分散微粒子分散物として使用することは安定した性能を得る上で特に好ましい。また、還元剤と本発明における水素結合性化合物を粉体で混合し、適当な分散剤を使って、サンドグライNDERミル等で分散時に錯形成させる方法も好ましく用いることができる。

【0232】

本発明における水素結合性化合物は、還元剤に対して、1～200モル%の範囲で使用することが好ましく、より好ましくは10～150モル%の範囲で、さらに好ましくは30～100モル%の範囲である。

【0233】

8. バインダーの説明

本発明における有機銀塩含有層のバインダーは、いかなるポリマーであってもよく、好適なバインダーは透明又は半透明で、一般に無色であり、天然樹脂やポリマー及びコポリマー、合成樹脂やポリマー及びコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば、ゼラチン類、ゴム類、ポリ（ビニルアルコール）類、ヒドロキシエチルセルロース類、セルロースアセテート類、セルロースアセテートブチレート類、ポリ（ビニルピロリドン）類、カゼイン、デンプン、ポリ（アクリル酸）類、ポリ（メチルメタクリル酸）類、ポリ（塩化ビニル）類、ポリ（メタクリル酸）類、スチレンー無水マレイン酸共重合体類、スチレンーアクリロニトリル共

重合体類、スチレンーブタジエン共重合体類、ポリ（ビニルアセタール）類（例えば、ポリ（ビニルホルマール）及びポリ（ビニルブチラール））、ポリ（エステル）類、ポリ（ウレタン）類、フェノキシ樹脂、ポリ（塩化ビニリデン）類、ポリ（エポキシド）類、ポリ（カーボネート）類、ポリ（酢酸ビニル）類、ポリ（オレフィン）類、セルロースエステル類、ポリ（アミド）類がある。バインダ

ーは水又は有機溶媒またはエマルジョンから被覆形成してもよい。

【0234】

本発明では、有機銀塩を含有する層のバインダーのガラス転移温度は10℃以上80℃以下であることが好ましく、20℃～70℃であることがより好ましく、23℃以上65℃以下であることが更に好ましい。

【0235】

なお、本明細書においてT_gは下記の式で計算される。

$$1/T_g = \sum (X_i / T_{gi})$$

【0236】

ここでは、ポリマーはi=1からnまでのn個のモノマー成分が共重合しているとする。X_iはi番目のモノマーの重量分率(ΣX_i=1)、T_{gi}はi番目のモノマーの単独重合体のガラス転移温度(絶対温度)である。ただしΣはi=1からnまでの和をとる。

尚、各モノマーの単独重合体ガラスの転移温度の値(T_{gi})はPolymer Handbook (3rd Edition) (J. Brandrup, E. H. Immergut 著 (Wiley-Interscience, 1989)) の値を採用した。

【0237】

バインダーとなるポリマーは単独種で用いてもよいし、必要に応じて2種以上を併用しても良い。また、ガラス転移温度が20℃以上のものとガラス転移温度が20℃未満のものを組み合わせて用いてもよい。T_gの異なるポリマーを2種以上ブレンドして使用する場合には、その重量平均T_gが上記の範囲に入ることが好ましい。

【0238】

本発明においては、有機銀塩含有層が溶媒の30質量%以上が水である塗布液を用いて塗布し、乾燥して形成される場合に、さらに有機銀塩含有層のバインダーが水系溶媒(水溶媒)に可溶または分散可能である場合に、特に25℃60%RHでの平衡含水率が2質量%以下のポリマーのラテックスからなる場合に性能が向上する。

最も好ましい形態は、イオン伝導度が 2.5 mS/cm 以下になるように調製されたものであり、このような調製法としてポリマー合成後分離機能膜を用いて精製処理する方法が挙げられる。

【0239】

ここでいう前記ポリマーが可溶または分散可能である水系溶媒とは、水または水に 70 質量% 以下の水混和性の有機溶媒を混合したものである。

水混和性の有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール等のアルコール系、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系、酢酸エチル、ジメチルホルミアミドなどを挙げることができる。

【0240】

また「 25°C 60% RH における平衡含水率」とは、 25°C 60% RH の雰囲気下で調湿平衡にあるポリマーの重量 W_1 と 25°C で絶乾状態にあるポリマーの重量 W_0 を用いて以下のように表すことができる。

25°C 60% RH における平衡含水率 = $[(W_1 - W_0) / W_0] \times 100$ (質量%)

含水率の定義と測定法については、例えば高分子工学講座 14、高分子材料試験法（高分子学会編、地人書館）を参考にすることができる。

【0241】

本発明におけるバインダーポリマーの 25°C 60% RH における平衡含水率は、2 質量% 以下であることが好ましいが、より好ましくは 0.01 質量% 以上 1.5 質量% 以下、さらに好ましくは 0.02 質量% 以上 1 質量% 以下が望ましい。

【0242】

本発明におけるバインダーは、水系溶媒に分散可能なポリマーが特に好ましい。分散状態の例としては、水不溶性疎水性ポリマーの微粒子が分散しているラテックスやポリマー分子が分子状態またはミセルを形成して分散しているものなどがあるが、いずれも好ましい。分散粒子の平均粒径は $1 \sim 50000 \text{ nm}$ 、より好ましくは $5 \sim 1000 \text{ nm}$ 程度の範囲が好ましい。分散粒子の粒径分布に関し

ては特に制限は無く、広い粒径分布を持つものでも単分散の粒径分布を持つものでもよい。

【0243】

本発明において水系溶媒に分散可能なポリマーの好ましい態様としては、アクリル系ポリマー、ポリ（エステル）類、ゴム類（例えばSBR樹脂）、ポリ（ウレタン）類、ポリ（塩化ビニル）類、ポリ（酢酸ビニル）類、ポリ（塩化ビニリデン）類、ポリ（オレフィン）類等の疎水性ポリマーを好ましく用いることができる。これらポリマーとしては直鎖のポリマーでも枝分かれしたポリマーでもまた架橋されたポリマーでもよいし、単一のモノマーが重合したいわゆるホモポリマーでもよいし、2種類以上のモノマーが重合したコポリマーでもよい。コポリマーの場合はランダムコポリマーでも、ブロックコポリマーでもよい。

【0244】

これらポリマーの分子量は数平均分子量で5000～1000000、好ましくは10000～200000がよい。分子量が小さすぎるものは画像形成層の力学強度が不十分であり、大きすぎるものは成膜性が悪く好ましくない。

【0245】

好ましいポリマーラテックスの具体例としては以下のものを挙げることができる。以下では原料モノマーを用いて表し、括弧内の数値は質量%、分子量は数平均分子量である。多官能モノマーを使用した場合は架橋構造を作るため分子量の概念が適用できないので架橋性と記載し、分子量の記載を省略した。T_gはガラス転移温度を表す。

【0246】

P-1；-MMA（70）-EA（27）-MAA（3）-のラテックス（分子量37000、T_g61℃）

P-2；-MMA（70）-2EHA（20）-St（5）-AA（5）-のラテックス（分子量40000、T_g59℃）

P-3；-St（50）-Bu（47）-MAA（3）-のラテックス（架橋性、T_g-17℃）

P-4；-St（68）-Bu（29）-AA（3）-のラテックス（架橋性、

T_g 17℃)

P-5; -St (71) -Bu (26) -AA (3) -のラテックス (架橋性,

T_g 24℃)

P-6; -St (70) -Bu (27) -IA (3) -のラテックス (架橋性)

P-7; -St (75) -Bu (24) -AA (1) -のラテックス (架橋性,

T_g 29℃)

P-8; -St (60) -Bu (35) -DVB (3) -MAA (2) -のラテックス (架橋性)

P-9; -St (70) -Bu (25) -DVB (2) -AA (3) -のラテックス (架橋性)

P-10; -VC (50) -MMA (20) -EA (20) -AN (5) -AA (5) -のラテックス (分子量 80000)

P-11; -VDC (85) -MMA (5) -EA (5) -MAA (5) -のラテックス (分子量 67000)

P-12; -Et (90) -MAA (10) -のラテックス (分子量 12000)

P-13; -St (70) -2EHA (27) -AA (3) のラテックス (分子量 130000、T_g 43℃)

P-14; -MMA (63) -EA (35) -AA (2) のラテックス (分子量 33000、T_g 47℃)

P-15; -St (70.5) -Bu (26.5) -AA (3) -のラテックス (架橋性, T_g 23℃)

P-16; -St (69.5) -Bu (27.5) -AA (3) -のラテックス (架橋性, T_g 20.5℃)

【0247】

上記構造の略号は以下のモノマーを表す。MMA; メチルメタクリレート、EA; エチルアクリレート、MAA; メタクリル酸、2EHA; 2-エチルヘキシルアクリレート、St; スチレン、Bu; ブタジエン、AA; アクリル酸、DVB; ジビニルベンゼン、VC; 塩化ビニル、AN; アクリロニトリル、VDC;

塩化ビニリデン、Et；エチレン、IA；イタコン酸。

【0248】

以上に記載したポリマーラテックスは市販もされていて、以下のようなポリマーが利用できる。アクリル系ポリマーの例としては、セビアンA-4635、4718、460

1（以上ダイセル化学工業（株）製）、Nipol Lx811、814、821、820、857（以上、日本ゼオン（株）製）など、ポリ（エステル）類の例としては、FINETEX ES650、611、675、850（以上大日本インキ化学（株）製）、WD-size、WMS（以上イーストマンケミカル製）など、ポリ（ウレタン）類の例としては、HYDRAN AP10、20、30、40（以上、大日本インキ化学（株）製）など、ゴム類の例としては、LACSTAR 7310K、3307B、4700H、7132C（以上大日本インキ化学（株）製）、Nipol Lx416、410、438C、2507（以上日本ゼオン（株）製）など、ポリ（塩化ビニル）類の例としては、G351、G576（以上日本ゼオン（株）製）など、ポリ（塩化ビニリデン）類の例としては、L502、L513（以上旭化成工業（株）製）など、ポリ（オレフィン）類の例としては、ケミパールS120、SA100（以上三井石油化学（株）製）などを挙げることができる。

これらのポリマーラテックスは単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上ブレンドしてもよい。

【0249】

本発明に用いられるポリマーラテックスとしては、特に、スチレンーブタジエン共重合体のラテックスが好ましい。スチレンーブタジエン共重合体におけるスチレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との重量比は40：60～95：5であることが好ましい。また、スチレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との共重合体に占める割合は60～99質量%であることが好ましい。好ましい分子量の範囲は前記と同様である。

【0250】

本発明に用いることが好ましいスチレンーブタジエン共重合体のラテックスと

しては、前記の P-3 ~ P-8, 14, 15、市販品である LACSTAR-3307B、7132C、Nipol Lx416 等が挙げられる。

【0251】

本発明の感光材料の有機銀塩含有層には必要に応じてゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどの親水性ポリマーを添加してもよい。

【0252】

これらの親水性ポリマーの添加量は有機銀塩含有層の全バインダーの 30 質量%以下、より好ましくは 20 質量%以下が好ましい。

【0253】

本発明における有機銀塩含有層（即ち、画像形成層）は、ポリマーラテックスをバインダーに用いて形成されたものが好ましい。有機銀塩含有層のバインダーの量は、全バインダー／有機銀塩の重量比が 1/10 ~ 10/1、更には 1/5 ~ 4/1 の範囲が好ましい。

【0254】

また、このような有機銀塩含有層は、通常、感光性銀塩である感光性ハロゲン化銀が含有された画像形成層（乳剤層又は感光性層）でもあり、このような場合の、全バインダー／ハロゲン化銀の重量比は 400 ~ 5、より好ましくは 200 ~ 10 の範囲が好ましい。

【0255】

本発明における画像形成層の全バインダー量は、0.2 ~ 30 g/m²、より好ましくは 1 ~ 15 g/m² の範囲が好ましい。本発明における画像形成層には架橋のための架橋剤、塗布性改良のための界面活性剤などを添加してもよい。

【0256】

本発明において感光材料の有機銀塩含有層塗布液の溶媒（ここでは簡単のため、溶媒と分散媒をあわせて溶媒と表す。）は、水を 30 質量%以上含む水系溶媒が好ましい。水以外の成分としてはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジメチルホルムアミド、酢酸エチルなど任意の水混和性有機溶媒を用いてよい。溶媒の水含有率は

50質量%以上がより好ましく、さらに好ましくは70質量%以上が良い。

【0257】

好ましい溶媒組成の具体例を挙げると、水100の他、水／メチルアルコール＝90／10、水／メチルアルコール＝70／30、水／メチルアルコール／ジメチルホルムアミド＝80／15／5、水／メチルアルコール／エチルセロソルブ＝85／10／5、水／メチルアルコール／イソプロピルアルコール＝85／10／5などがある（数値は質量％）。

【0258】

10. 界面活性剤

本発明に適用できる界面活性剤については特開平11-65021号段落番号0132、溶剤については同号段落番号0133、支持体については同号段落番号0134、帯電防止又は導電層については同号段落番号0135、カラー画像を得る方法については同号段落番号0136に、滑り剤については特開平11-84573号段落番号0061～0064や特願平11-106881号段落番号0049～0062記載されている。

本発明においてはフッ素系の界面活性剤を使用することが好ましい。フッ素系界面活性剤の具体例は特開平10-197985号、特開2000-19680号、特開2000-214554号等に記載された化合物があげられる。また、特開平9-281636号記載の高分子フッ素系界面活性剤も好ましく用いられる。本発明の熱現像感光材料においては特開2002-82411号、特願2001-242357号および特願2001-264110号記載のフッ素系界面活性剤の使用が好ましい。特に特願2001-242357号および特願2001-264110号記載のフッ素系界面活性剤は水系の塗布液で塗布製造を行う場合、帯電調整能力、塗布面状の安定性、スベリ性の点で好ましく、特願2001-264110号記載のフッ素系界面活性剤は帯電調整能力が高く使用量が少なくすむという点で最も好ましい。

本発明においてフッ素系界面活性剤は乳剤面、バック面のいずれにも使用することができ、両方の面に使用することが好ましい。また、前述の金属酸化物を含む導電層と組み合わせて使用することが特に好ましい。この場合には導電層を有

する面のフッ素系界面活性剤の使用量を低減もしくは除去しても十分な性能が得られる。

フッ素系界面活性剤の好ましい使用量は乳剤面、バック面それぞれに $0.1 \text{ mg/m}^2 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ の範囲で、より好ましくは $0.3 \text{ mg/m}^2 \sim 30 \text{ mg/m}^2$ の範囲、さらに好ましくは $1 \text{ mg/m}^2 \sim 10 \text{ mg/m}^2$ の範囲である。特に特願 2 0 0 1 - 2 6 4 1 1 0 号記載のフッ素系界面活性剤は効果が大きく、 $0.01 \sim 10 \text{ mg/m}^2$ の範囲が好ましく、 $0.1 \sim 5 \text{ mg/m}^2$ の範囲がより好ましい。

【0259】

11. 色調剤の説明

本発明の熱現像感光材料では色調剤の添加が好ましく、色調剤については、特開平 10 - 6 2 8 9 9 号の段落番号 0 0 5 4 ~ 0 0 5 5、欧州特許 0 8 0 3 7 6 4 A 1 号の p. 21, 23 行 ~ 48 行、特開 2 0 0 0 - 3 5 6 3 1 7 号や特願 2 0 0 0 - 1 8 7 2 9 8 号に記載されており、特に、フタラジノン類（フタラジノン、フタラジノン誘導体もしくは金属塩；例えば 4 - (1 - ナフチル) フタラジノン、6 - クロロフタラジノン、5, 7 - ジメトキシフタラジノンおよび 2, 3 - ジヒドロ - 1, 4 - フタラジンジオン）；フタラジノン類とフタル酸類（例えば、フタル酸、4 - メチルフタル酸、4 - ニトロフタル酸、フタル酸二アンモニウム、フタル酸ナトリウム、フタル酸カリウムおよびテトラクロロ無水フタル酸）の組み合わせ；フタラジン類（フタラジン、フタラジン誘導体もしくは金属塩；例えば 4 - (1 - ナフチル) フタラジン、6 - イソプロピルフタラジン、6 - t - ブチルフタラジン、6 - クロロフタラジン、5, 7 - ジメトキシフタラジン、および 2, 3 - ジヒドロフタラジン）が好ましく、特に、ヨウ化銀含有率の高い組成のハロゲン化銀との組み合わせにおいては、フタラジン類とフタル酸類の組み合わせが好ましい。

【0260】

好ましいフタラジン類の添加量としては、有機銀塩 1 モル当たり $0.01 \text{ モル} \sim 0.3 \text{ モル}$ であり、さらに好ましくは $0.02 \sim 0.2 \text{ モル}$ 、特に好ましくは $0.02 \sim 0.1 \text{ モル}$ である。この添加量は、本発明のような高ヨウ化銀含有率

のハロゲン化銀乳剤で特に課題となっている現像促進の問題で、重要な要因であり、適正な添加量の選択によって十分な現像性と低いかぶりの両立が可能となる。

【0261】

12. その他の添加剤

本発明では、現像を抑制あるいは促進させ現像を制御するため、分光増感効率を向上させるため、現像前後の保存性を向上させるためなどにメルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができ、特開平10-62899号の段落番号0067～0069、特開平10-186572号の一般式(I)で表される化合物及びその具体例として段落番号0033～0052、欧州特許公開第0803764A1号の第20ページ第36～56行に記載されている。その中でも特開平9-297367号、特開平9-304875号、特開2001-100358号、特願2001-104213号、特願2001-104214等に記載されているメルカプト置換複素芳香族化合物が好ましい。

【0262】

本発明における画像形成層に用いることのできる可塑剤および潤滑剤については特開平11-65021号段落番号0117に記載されている。滑り剤については特開平11-84573号段落番号0061～0064や特願平11-106881号段落番号0049～0062記載されている。

【0263】

本発明における画像形成層には、色調改良、レーザー露光時の干渉縞発生防止、イラジエーション防止の観点から各種染料や顔料(例えばC. I. Pigment Blue 60、C. I. Pigment Blue 64、C. I. Pigment Blue 15:6)を用いることができる。これらについてはWO98/36322号、特開平10-268465号、同11-338098号等に詳細に記載されている。

【0264】

印刷製版用途に適した超硬調画像形成のためには、画像形成層に超硬調化剤を添加することが好ましい。超硬調化剤やその添加方法及び添加量については、同

号公報段落番号0118、特開平11-223898号公報段落番号0136～0193、特願平11-87297号明細書の式(H)、式(1)～(3)、式(A)、(B)の化合物、特願平11-91652号明細書記載の一般式(III)～(V)の化合物(具体的化合物:化21～化24)、硬調化促進剤については特開平11-65021号公報段落番号0102、特開平11-223898号公報段落番号0194～0195に記載されている。

【0265】

蟻酸や蟻酸塩を強いかぶらせ物質として用いるには、感光性ハロゲン化銀を含有する画像形成層を有する側に銀1モル当たり5ミリモル以下、さらには1ミリモル以下で含有させることが好ましい。

本発明の熱現像感光材料で超硬調化剤を用いる場合には五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩を併用して用いることが好ましい。五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩としては、メタリン酸(塩)、ピロリン酸(塩)、オルトリン酸(塩)、三リン酸(塩)、四リン酸(塩)、ヘキサメタリン酸(塩)などを挙げることができる。特に好ましく用いられる五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩としては、オルトリン酸(塩)、ヘキサメタリン酸(塩)を挙げることができる。具体的な塩としてはオルトリン酸ナトリウム、オルトリン酸二水素ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸アンモニウムなどが挙げられる。

五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩の使用量(感光材料1m²あたりの塗布量)は感度やカブリなどの性能に合わせて所望の量でよいが、0.1～500mg/m²が好ましく、0.5～100mg/m²がより好ましい。

【0266】

13. 層構成の説明およびその他の構成成分の説明

本発明の熱現像感光材料は、画像形成層に加えて非感光性層を有することができる。非感光性層は、その配置から(a)画像形成層の上(支持体よりも遠い側)に設けられる表面保護層、(b)複数の画像形成層の間や画像形成層と保護層の間に設けられる中間層、(c)画像形成層と支持体との間に設けられる下塗り層、(d)画像形成層の反対側に設けられるバック層に分類できる。

【0267】

また、光学フィルターとして作用する層を設けることができるが、(a) または (b) の層として設けられる。アンチハレーション層は、(c) または (d) の層として感光材料に設けられる。

【0268】**1) 表面保護層**

本発明における熱現像感光材料は画像形成層の付着防止などの目的で表面保護層を設けることができる。表面保護層は単層でもよいし、複数層であってもよい。表面保護層については、特開平 11-65021 号段落番号 0119~0120、特願 2000-171936 号に記載されている。

【0269】

表面保護層のバインダーとしては、いかなるポリマーを使用してもよい。このバインダーの例としては、ポリエステル、ゼラチン、ポリビニルアルコール、セルロース誘導体などがあるが、セルロース誘導体が好ましい。セルロース誘導体の例を以下に挙げるがこれらに限られるわけではない。セルロース誘導体としては、例えば、酢酸セルロース、セルロースアセテートブチレート、セルロースプロピオネート、ヒドロキシプロピルセルコース、ヒドロキシプロピルメチルセルコース、メチルセルコース、ヒドロキシエチルセルコース、カルボキシメチルセルコースなどやこれらの混合物がある。表面保護層の厚さとしては 0.1~10 μm が好ましく、1~5 μm が特に好ましい。

【0270】

表面保護層には、いかなる付着防止材料を使用してもよい。付着防止材料の例としては、ワックス、流動パラフィン、シリカ粒子、スチレン含有エラストマー性ブロックコポリマー（例えば、スチレン-ブタジエンスチレン、スチレン-イソプレンスチレン）、酢酸セルコース、セルコースアセテートブチレート、セルコースプロピオネートやこれらの混合物などがある。

【0271】**2) アンチハレーション層**

本発明の熱現像感光材料においては、アンチハレーション層を画像形成層に対

して露光光源から遠い側に設けることができる。アンチハレーション層については特開平 1 1 - 6 5 0 2 1 号段落番号 0 1 2 3 ~ 0 1 2 4、特開平 1 1 - 2 2 3 8 9 8 号、同 9 - 2 3 0 5 3 1 号、同 1 0 - 3 6 6 9 5 号、同 1 0 - 1 0 4 7 7 9 号、同 1 1 - 2 3 1 4 5 7 号、同 1 1 - 3 5 2 6 2 5 号、同 1 1 - 3 5 2 6 2 6 号等に記載されている。

【 0 2 7 2 】

アンチハレーション層には、露光波長に吸収を有するアンチハレーション染料を含有する。露光波長が赤外域にある場合には赤外線吸収染料を用いればよく、その場合には可視域に吸収を有しない染料が好ましい。

【 0 2 7 3 】

可視域に吸収を有する染料を用いてハレーション防止を行う場合には、画像形成後には染料の色が実質的に残らないようにすることが好ましく、熱現像の熱により消色する手段を用いることが好ましく、特に非感光性層に熱消色染料と塩基プレカーサーとを添加してアンチハレーション層として機能させることが好ましい。これらの技術については特開平 1 1 - 2 3 1 4 5 7 号等に記載されている。

【 0 2 7 4 】

消色染料の添加量は、染料の用途により決定する。一般には、目的とする波長で測定したときの光学濃度（吸光度）が 0. 1 を越える量で使用する。光学濃度は、0. 2 ~ 2 であることが好ましい。このような光学濃度を得るための染料の使用量は、一般に 0. 0 0 1 ~ 1 g / m² 程度である。

【 0 2 7 5 】

なお、このように染料を消色すると、熱現像後の光学濃度を 0. 1 以下に低下させることができる。二種類以上の消色染料を、熱消色型記録材料や熱現像感光材料において併用してもよい。同様に、二種類以上の塩基プレカーサーを併用してもよい。

【 0 2 7 6 】

このような消色染料と塩基プレカーサーを用いる熱消色においては、特開平 1 1 - 3 5 2 6 2 6 号に記載のような塩基プレカーサーと混合すると融点を 3℃ 以上降下させる物質（例えば、ジフェニルスルホン、4-クロロフェニル（フェニ

ル) スルホン) を併用することが熱消色性等の点で好ましい。

【0277】

3) バック層

本発明に適用することのできるバック層については特開平 11-65021 号段落番号 0128～0130 に記載されている。

【0278】

バック層のバインダーとしては、透明または半透明で、一般に無色であり、天然ポリマー合成樹脂やポリマー及びコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば：ゼラチン、アラビアゴム、ポリ(ビニルアルコール)、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリ(ビニルピロリドン)、カゼイン、デンプン、ポリ(アクリル酸)、ポリ(メチルメタクリル酸)、ポリ(塩化ビニル)、ポリ(メタクリル酸)、コポリ(スチレン-無水マレイン酸)、コポリ(スチレン-アクリロニトリル)、コポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(ビニルアセタール)類(例えば、ポリ(ビニルホルマール)及びポリ(ビニルブチラール))、ポリ(エステル)類、ポリ(ウレタン)類、フェノキシ樹脂、ポリ(塩化ビニリデン)、ポリ(エポキシド)類、ポリ(カーボネート)類、ポリ(ビニルアセテート)、セルロースエステル類、ポリ(アミド)類がある。バインダーは水または有機溶媒またはエマルジョンから被覆形成してもよい。

【0279】

本発明においては、銀色調、画像の経時変化を改良する目的で 300～450 nm に吸収極大を有する着色剤を添加することができる。このような着色剤は、特開昭 62-210458 号、同 63-104046 号、同 63-103235 号、同 63-208846 号、同 63-306436 号、同 63-314535 号、特開平 01-61745 号、特願平 11-276751 号などに記載されている。このような着色剤は、通常、 $0.1 \text{ mg/m}^2 \sim 1 \text{ g/m}^2$ の範囲で添加され、添加する層としては画像形成層の反対側に設けられるバック層が好ましい。

【0280】

4) 帯電防止層

また、本発明では、公知の種々の金属酸化物あるいは導電性ポリマーなどを含む帯電防止層を有しても良い。帯電防止層は前述の下塗り層、バック層表面保護層などと兼ねても良く、また別途設けてもよい。帯電防止層については、特開平 11-65021 号段落番号 0135、特開昭 56-143430 号、同 56-143431 号、同 58-62646 号、同 56-120519 号、特開平 11-84573 号の段落番号 0040～0051、米国特許第 5,575,957 号、特開平 11-223898 号の段落番号 0078～0084 に記載の技術を適用することができる。

【0281】

5) 添加剤

5-1) . マット剤

本発明において、搬送性改良のためにマット剤を表面保護層、およびバック層に添加することが好ましい。マット剤については、特開平 11-65021 号段落番号 0126～0127 に記載されている。

マット剤は感光材料 1 m²当たりの塗布量で示した場合、好ましくは 1～400 mg/m²、より好ましくは 5～300 mg/m²である。

【0282】

乳剤面のマット度は、画像部に小さな白抜けが生じ、光漏れが発生するいわゆる星屑故障が生じなければいかようでも良いが、ベック平滑度が 200 秒以上 10000 秒以下が好ましく、特に 300 秒以上 8000 秒以下が好ましい。ベック平滑度は、日本工業規格 (JIS) P8119 「紙および板紙のベック試験器による平滑度試験方法」および TAPPI 標準法 T479 により容易に求めることができる。

【0283】

本発明においてバック層のマット度としてはベック平滑度が 250 秒以下 10 秒以上が好ましく、180 秒以下 50 秒以上がさらに好ましい。

本発明において、マット剤は感光材料の最外表面層もしくは最外表面層として機能する層、あるいは外表面に近い層に含有されるのが好ましく、またいわゆる保護層として作用する層に含有されることが好ましい。

【0284】

本発明に用いることのできるマット剤は、塗布溶媒に不溶性の有機または無機の微粒子である。例えば米国特許第1,939,213号明細書、同2,701,245号明細書、同2,322,037号明細書、同3,262,782号明細書、同3,539,344号明細書、同3,767,448号明細書等の各明細書に記載の有機マット剤、同1,260,772号明細書、同2,192,241号明細書、同3,257,206号明細書、同3,370,951号明細書、同3,523,022号明細書、同3,769,020号明細書等の各明細書に記載の無機マット剤など当業界で良く知られたものを用いることができる。例えば具体的にはマット剤として用いることのできる有機化合物の例としては、水分散性ビニル重合体の例としてポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリル- α -メチルスチレン共重合体、ポリスチレン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、ポリビニルアセテート、ポリエチレンカーボネート、ポリテトラフルオロエチレンなど、セルロース誘導体の例としてはメチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネートなど、澱粉誘導体の例としてカルボキシ澱粉、カルボキシニトロフェニル澱粉、尿素-ホルムアルデヒド-澱粉反応物など、公知の硬化剤で硬化したゼラチン及びコアセルベート硬化して微少カプセル中空粒体とした硬化ゼラチンなど好ましく用いることができる。無機化合物の例としては二酸化珪素、二酸化チタン、二酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、公知の方法で減感した塩化銀、同じく臭化銀（ガラス、珪藻土などを好ましく用いることができる。上記のマット剤は必要に応じて異なる種類の物質を混合して用いることができる。マット剤の大きさ、形状に特に限定はなく、任意の粒径のものを用いることができる。本発明の実施に際しては $0.1\mu\text{m}$ ～ $30\mu\text{m}$ との粒径のものを用いるのが好ましい。また、マット剤の粒径分布は狭くても広くても良い。一方、マット剤は感光材料のヘイズ、表面光沢に大きく影響することから、マット剤作製時あるいは複数のマット剤の混合により、粒径、形状及び粒径分布を必要に応じた状態にすることが好ましい。

【0285】

5-2). 硬膜剤

本発明における画像形成層、保護層、バック層など各層には硬膜剤を用いても良い。

硬膜剤の例としてはT. H. James著'THE THEORY OF THE PHOTOGRAPHIC PROCESS FOURTH EDITION'(Macmillan Publishing Co., Inc. 刊、1977年刊) 77頁から87頁に記載の各方法があり、クロムみょうばん、2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジンナトリウム塩、N, N-エチレンビス(ビニルスルホンアセトアミド)、N, N-プロピレンビス(ビニルスルホンアセトアミド)の他、同書78頁など記載の多価金属イオン、米国特許4, 281, 060号、特開平6-208193号などのポリイソシアネート類、米国特許4, 791, 042号などのエポキシ化合物類、特開昭62-89048号などのビニルスルホン系化合物類が好ましく用いられる。特に、ビニルスルホン系化合物が好ましく、耐拡散化したビニルスルホン系化合物がより好ましい。

【0286】

硬膜剤は溶液として添加され、この溶液の保護層塗布液中への添加時期は、塗布する180分前から直前、好ましくは60分前から10秒前であるが、混合方法及び混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。

【0287】

具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法やN. Harnby、M. F. Edwards、A. W. Nienow著、高橋幸司訳'液体混合技術'(日刊工業新聞社刊、1989年)の第8章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

。

【0288】

5-3). 界面活性剤

本発明の熱現像感光材料には、塗布性、帯電改良などを目的として界面活性剤を用いてもよい。界面活性剤の例としては、ノニオン系、アニオン系、カチオン系、フッ素系などいかなるものも適宜用いられる。具体的には、特開昭 6 2 - 1 7 0 9 5 0 号公報、米国特許第 5, 3 8 0, 6 4 4 号明細書などに記載のフッ素系高分子界面活性剤、特開昭 6 0 - 2 4 4 9 4 5 号公報、特開昭 6 3 - 1 8 8 1 3 5 号公報などに記載のフッ素系界面活性剤、米国特許第 3, 8 8 5, 9 6 5 号明細書などに記載のポリシロキ酸系界面活性剤、特開平 6 - 3 0 1 1 4 0 号公報などに記載のポリアルキレンオキサイドやアニオン系界面活性剤などが挙げられる。

【 0 2 8 9 】

本発明ではフッ素系界面活性剤を使用することが特に好ましい。フッ素系界面活性剤の好ましい具体例は特開平 1 0 - 1 9 7 9 8 5 号、特開 2 0 0 0 - 1 9 6 8 0 号、特開 2 0 0 0 - 2 1 4 5 5 4 号等に記載されている化合物が挙げられる。また、特開平 9 - 2 8 1 6 3 6 号記載の高分子フッ素系界面活性剤も好ましく用いられる。本発明においては、特願 2 0 0 0 - 2 0 6 5 6 0 号記載のフッ素系界面活性剤の使用が特に好ましい。

5 - 4) その他の添加剤

熱現像感光材料には、各層に応じて、さらに酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤あるいは被覆助剤を添加してもよい。特開平 1 1 - 6 5 0 2 1 号段落番号 0 1 3 3 の記載の溶剤を添加しても良い。各種の添加剤は、画像形成層あるいは非感光性層のいずれかに添加する。それらについて WO 9 8 / 3 6 3 2 2 号、EP 8 0 3 7 6 4 A 1 号、特開平 1 0 - 1 8 6 5 6 7 号、同 1 0 - 1 8 5 6 8 号等を参考にすることができる。

【 0 2 9 0 】

6) 膜面 p H

本発明の熱現像感光材料は、熱現像処理前の膜面 p H が 7 . 0 以下であることが好ましく、さらに好ましくは 6 . 6 以下である。その下限には特に制限はないが、3 程度である。最も好ましい p H 範囲は 4 ~ 6 . 2 の範囲である。

【 0 2 9 1 】

膜面 pH の調節はフタル酸誘導体などの有機酸や硫酸などの不揮発性の酸、アンモニアなどの揮発性の塩基を用いることが、膜面 pH を低減させるという観点から好ましい。特にアンモニアは揮発しやすく、塗布する工程や熱現像される前に除去できることから低膜面 pH を達成する上で好ましい。また、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム、水酸化リチウム等の不揮発性の塩基とアンモニアを併用することも好ましく用いられる。なお、膜面 pH の測定方法は、特開平 1 1 - 8 7 2 9 7 号明細書の段落番号 0 1 2 3 に記載されている。

【 0 2 9 2 】

7) 支持体

支持体としては、ポリエステルフィルム、下塗りポリエステルフィルム、ポリ（エチレンテレフタレート）フィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、硝酸セルロースフィルム、セルロースエステルフィルム、ポリ（ビニルアセタール）フィルム、ポリカーボネートフィルム及び関連するまたは樹脂状の材料、ならびにガラス、紙、金属などが挙げられる。また、可撓性基材、特に、部分的にアセチル化された、もしくはバライタ及び／または α -オレフィンポリマー、特にポリエチレン、ポリプロピレン（エチレン-ブテンコポリマーなどの炭素数 2 ～ 10 の α -オレフィン・ポリマーによりコートされた紙支持体も用いることができる。支持体は透明であっても不透明であってもよいが、透明であることが好ましい。

【 0 2 9 3 】

支持体は二軸延伸時にフィルム中に残存する内部歪みを緩和させ、熱現像処理中に発生する熱収縮歪みをなくすために、130 ～ 185℃の温度範囲で熱処理を施したポリエステル、特にポリエチレンテレフタレートが好ましく用いられる。

【 0 2 9 4 】

医療用の熱現像感光材料の場合、透明支持体は青色染料（例えば、特開平 8 - 2 4 0 8 7 7 号実施例記載の染料-1）で着色されていてもよいし、無着色でもよい。具体的な支持体の例は、特開平 1 1 - 6 5 0 2 1 同号段落番号 0 1 3 4 に記載されている。

【0 2 9 5】

支持体には、特開平 1 1 - 8 4 5 7 4 号の水溶性ポリエステル、同 1 0 - 1 8 6 5 6 5 号のスチレンブタジエン共重合体、特開 2 0 0 0 - 3 9 6 8 4 号や特願平 1 1 - 1 0 6 8 8 1 号段落番号 0 0 6 3 ~ 0 0 8 0 の塩化ビニリデン共重合体などの下塗り技術を適用することが好ましい。

【0 2 9 6】

8) 塗布方式

本発明における熱現像感光材料はいかなる方法で塗布されても良い。具体的には、エクストルージョンコーティング、スライドコーティング、カーテンコーティング、浸漬コーティング、ナイフコーティング、フローコーティング、または米国特許第 2, 6 8 1, 2 9 4 号に記載の種類のホッパーを用いる押出コーティングを含む種々のコーティング操作が用いられ、Stephen F. Kistler、Peter t M. Schweizer 著'LIQUID FILM COATING' (CHAPMAN & HALL 社刊、1 9 9 7 年) 3 9 9 頁から 5 3 6 頁記載のエクストルージョンコーティング、またはスライドコーティング好ましく用いられ、特に好ましくはエクストルージョンコーティングが用いられる。

【0 2 9 7】

9) 包装材料

本発明の熱現像感光材料は、使用される前の保存時に写真性能の変質を防ぐため、あるいはロール状態の製品形態の場合にはカールしたり巻き癖が付くのを防ぐために、酸素透過率および／または水分透過率の低い包装材料で密閉包装するのが好ましい。酸素透過率は、2 5℃で $50\text{ ml} / \text{atm} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $10\text{ ml} / \text{atm} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下であり、さらに好ましくは $1.0\text{ ml} / \text{atm} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下である。水分透過率は、 $10\text{ g} / \text{atm} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $5\text{ g} / \text{atm} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下であり、さらに好ましくは $1\text{ g} / \text{atm} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下である。酸素透過率および／または水分透過率の低い包装材料の具体例としては、例えば特開平 8 - 2 5 4 7 9 3 号、特開 2 0 0 0 - 2 0 6 6 5 3

号に記載されているものを利用することができる。

【0298】

10) その他の利用できる技術

本発明の熱現像感光材料に用いることのできる技術としては、EP803764A1号、EP883022A1号、WO98/36322号、特開昭56-62648号、同58-62644号、特開平9-43766、同9-281637、同9-297367号、同9-304869号、同9-311405号、同9-329865号、同10-10669号、同10-62899号、同10-69023号、同10-186568号、同10-90823号、同10-171063号、同10-186565号、同10-186567号、同10-186569号～同10-186572号、同10-197974号、同10-197982号、同10-197983号、同10-197985号～同10-197987号、同10-207001号、同10-207004号、同10-221807号、同10-282601号、同10-288823号、同10-288824号、同10-307365号、同10-312038号、同10-339934号、同11-7100号、同11-15105号、同11-24200号、同11-24201号、同11-30832号、同11-84574号、同11-65021号、同11-109547号、同11-125880号、同11-129629号、同11-133536号～同11-133539号、同11-133542号、同11-133543号、同11-223898号、同11-352627号、同11-305377号、同11-305378号、同11-305384号、同11-305380号、同11-316435号、同11-327076号、同11-338096号、同11-338098号、同11-338099号、同11-343420号、特願2000-187298号、同2000-10229号、同2000-47345号、同2000-206642号、同2000-98530号、同2000-98531号、同2000-112059号、同2000-112060号、同2000-112104号、同2000-112064号、同2000-171936号も挙げられる。

【0299】

1 1) カラー画像形成

多色カラー熱現像感光材料の構成は、各色についてこれらの二層の組合せを含んでよく、また、米国特許第4,708,928号に記載されているように単一層内に全ての成分を含んでいてもよい。

多色カラー熱現像感光材料の場合、各画像形成層は、一般に、米国特許第4,460,681号に記載されているように、各画像形成層の間に官能性もしくは非官能性のバリアー層を使用することにより、互いに区別されて保持される。

【0300】

1 4. 画像形成方法の説明

1) 露光

本発明の感光材料はいかなる方法で露光されても良いが、露光光源としてレーザー光が好ましい。本発明のようにヨウ化銀含有率の高いハロゲン化銀乳剤は、従来はその感度が低くて問題であった。しかし、レーザー光のような高照度で書き込むことで低感度の問題も解消され、しかもより少ないエネルギーで画像記録できることがわかった。このような強い光で短時間に書き込むことによって目標の感度を達成することができる。

【0301】

特に最高濃度 (D_{max}) を出すような露光量を与える場合、感光材料表面の好ましい光量は $0.1 \text{ W/mm}^2 \sim 100 \text{ W/mm}^2$ である。より好ましくは $0.5 \text{ W/mm}^2 \sim 50 \text{ W/mm}^2$ であり、最も好ましくは $1 \text{ W/mm}^2 \sim 50 \text{ W/mm}^2$ である。

【0302】

本発明によるレーザー光としては、ガスレーザー (Ar^+ , He-Ne , He-Cd)、YAGレーザー、色素レーザー、半導体レーザーなどが好ましい。また、半導体レーザーと第2高調波発生素子などを用いることもできる。好ましく用いられるレーザーは、熱現像感光材料の分光増感色素などの光吸収ピーク波長に対応して決まるが、赤～赤外発光の He-Ne レーザー、赤色半導体レーザー、あるいは青～緑発光の Ar^+ , He-Ne , He-Cd レーザー、青色半導体レーザーである。近年、特に、SHG (Second Harmonic G

erator) 素子と半導体レーザーを一体化したモジュールや青色半導体レーザーが開発されてきて、短波長領域のレーザー出力装置がクローズアップされてきた。青色半導体レーザーは、高精細の画像記録が可能であること、記録密度の増大、かつ長寿命で安定した出力が得られることから、今後需要が拡大していくことが期待されている。レーザー光のピーク波長は、青色の300nm～500nm、好ましくは400nm～500nm、赤～近赤外の600nm～900nm、好ましくは620nm～850nmである。

【0303】

レーザー光は、高周波重畳などの方法によって縦マルチに発振していることも好ましく用いられる。

【0304】

2) 熱現像

本発明の熱現像感光材料は通常イメージワイズに露光した熱現像感光材料を昇温して現像されるが、その熱現像の方法はいかなる方法であっても良い。好ましい現像温度としては80～250℃であり、好ましくは100～140℃、さらに好ましくは110～130℃である。現像時間としては1～60秒が好ましく、より好ましくは3～30秒、さらに好ましくは5～25秒、7～15秒が特に好ましい。

【0305】

熱現像の方式としてはドラム型ヒーター、プレート型ヒーターのいずれを使用してもよいが、プレートヒーター方式がより好ましい。プレートヒーター方式による熱現像方式とは特開平11-133572号に記載の方法が好ましく、潜像を形成した熱現像感光材料を熱現像部にて加熱手段に接触させることにより可視像を得る熱現像装置であって、前記加熱手段がプレートヒーターからなり、かつ前記プレートヒーターの一方の面に沿って複数の押えローラーが対向配設され、前記押えローラーと前記プレートヒーターとの間に前記熱現像感光材料を通過させて熱現像を行うことを特徴とする熱現像装置である。プレートヒーターを2～6段に分けて先端部については1～10℃程度温度を下げるのが好ましい。例えば、独立に温度制御できる4組のプレートヒーターを使用し、それぞれ11

2℃、119℃、121℃、120℃になるように制御する例が挙げられる。このような方法は特開昭54-30032号にも記載されており、熱現像感光材料に含有している水分や有機溶媒を系外に除外させることができ、また、急激に熱現像感光材料が加熱されることでの熱現像感光材料の支持体形状の変化を抑えることもできる。

【0306】

—露光から熱現像までの時間—

本発明の感光材料は、露光と同時乃至露光後60秒以内のいずれかに熱現像されることが望ましい。より好ましくは、露光と同時乃至30秒以内、更に好ましくは、露光と同時乃至15秒以内である。高い感度を得るためには、露光後なるべく短時間内に熱現像が開始されることが望ましい。

ここで露光から熱現像が開始されるまでの時間とは、1枚の感光材料中の各部分において、露光されてから熱現像が開始されるまでの時間の平均値を指す。

露光から現像までの時間を短くするための手段として、搬送速度を速める方法がある。好ましい搬送速度としては23mm/秒以上であるが、このような高速搬送を行うと、感光材料が振動しやすい状態となる。感材が振動すると露光が均一にされず濃度ムラとなる。したがって振動による露光ムラの影響を受けにくい熱現像感光材料が必要とされていた。

【0307】

露光から現像までの時間を短くするための手段として、露光部と現像部の間の距離を短くすることも可能である。

露光部と現像部が接近することにより、シート感材の一部分を露光しながら、すでに露光がなされたシートの一部分で現像が開始されているという状態となる。この感材の一部で露光、一部で現像という画像形成方法においては、熱現像部の搬送速度ムラによる感材の振動が、直接的に露光ムラを発生させる。したがってこの場合においても、振動による露光ムラの影響を受けにくい熱現像感光材料が必要とされていた。

【0308】

また、装置側での振動から感材に与える影響を減少させる方法としては、現像

部と露光部との間で感光材料をたわませることにより、熱現像部の搬送速度ムラを吸収させる方法がある。この方法により搬送部の搬送速度が、速度差による搬送ムラの影響を受けずに済むので、走査露光時に画像不良が発生せず、簡単な構造で安定した走査露光が可能となる。

次にこの方法を詳細に記述する。

【0309】

図1に示すように、画像記録装置10は、露光部12を備えている。露光部12に対しては、図示しない熱現像感光材料ストッカーから1枚ずつ記録材料としてのシート状熱現像感光材料11を送り込むようになっている。露光部12は、シート状熱現像感光材料11を搬送する搬送部14と、この搬送部14へ画像データに基づいて変調されたレーザ光Bを照射するレーザ照射手段としての走査部20とで構成されている。

【0310】

図2には、露光部12におけるシート状熱現像感光材料11を搬送するための搬送部14と走査部20（詳細後述）とが示されている。

【0311】

この搬送部14は、シート状熱現像感光材料11を支持するガイド板16を備えている。なお、本実施の形態では、シート状熱現像感光材料11の非記録面がガイド板16に対向している。

【0312】

ガイド板16は、シート状熱現像感光材料11の搬送方向に対して、中央部が略水平面16Aとされ、搬送上流側の端部が屈曲されてスロープ16Bを形成している。また、ガイド板16のシート状熱現像感光材料11の搬送方向下流側にもスロープ16Bと同一形態のスロープ16Cが設けられている。

【0313】

シート状熱現像感光材料11は、スロープ16Bを滑り落ちるように進入し、水平面16Aを通過する搬送経路をとるが、この搬送力を付与するのが、ガイド板16に対応して設けられた駆動ローラ17Aである。

【0314】

駆動ローラ 17A は、図示しないモータ等の駆動手段の駆動力を、歯車やベルト等の伝達手段を介して受け、図 2 の時計回り方向へ回転するようになっている。また、この駆動ローラ 17A と同一構成の駆動ローラ 17B を、スロープ 16C と水平面 16A との境界位置に、シート状熱現像感光材料 11 の排出用として設けている。以下、駆動ローラ 17A を例にとり説明し、駆動ローラ 17B については省略する。

【0315】

駆動ローラ 17A は、水平面 16A とスロープ 16B との境界部分である屈曲部 16D に対向配置されている。

【0316】

上記構成において、スロープ 16B の先端からシート状熱現像感光材料 11 が進入すると、ガイド板 16 と駆動ローラ 17A との間に入り込む。このとき、ガイド板 16 の水平面 16A とスロープ 16B とが屈曲されているため、シート状熱現像感光材料 11 は、ガイド板 16 に沿って撓み、シート状熱現像感光材料 11 自身の弾性反発力が発生することになる。この弾性反発力により、駆動ローラ 17A との間で所定の摩擦力が生じ、シート状熱現像感光材料 11 は、駆動ローラ 17A の回転によって搬送されるようになっている。

【0317】

ガイド板 16 におけるシート状熱現像感光材料 11 の搬送方向中央部上方には、走査部 20 が配設されている。この走査部 20 は、制御部 26 によって制御され、レーザ光を照射する半導体レーザ 22 を備えている。また、制御部 26 からの画像信号に応じて、半導体レーザ 22 から照射されたレーザ光を変調する変調部 23 を備えている。この変調部 23 によってレーザ光 B が画像データに基づいて変調されるようになっている。変調部 23 から出力されたレーザ光 B は、高速回転するポリゴンミラー 24 の反射面に入力されることによってその反射光が走査され、 $f\theta$ レンズやシリンдриカルミラー等の光学部材 28 によって、所定の角度 θ でガイド板 16 上のシート状熱現像感光材料 11 へ案内されるようになっている。このため、シート状熱現像感光材料 11 上には、搬送方向と直交する方向にレーザ光 B が走査され（主走査）、これと共に搬送部 14 による搬送（副走

査) がなされることで、画像が露光される。

【0318】

図1に示すように、露光部12の下流側には、熱現像部34が配設されている。この熱現像部34は、シート状熱現像感光材料11を加熱することで、現像処理する乾式現像タイプであり、全体がケーシング36によって覆われており、その一端部にシート状熱現像感光材料11の挿入部が配設されている。この挿入部と、露光部12の最終段（ガイド板16の搬送方向下流側端部）との間には、ガイド部32（詳細後述）が設けられている。

【0319】

この結果、露光部12での走査露光中のシート状熱現像感光材料11の先端が、ガイド部32を介して熱現像部34に進入することになる。

【0320】

熱現像部34のケーシング36には、3ブロックの現像ユニット38が円弧状に配設されている。現像ユニット38は、一方の面（シート状熱現像感光材料11と対向する面）が円弧状の加熱面40Aとされた加熱プレート40と、この加熱面40Aと共に、シート状熱現像感光材料11を挟持する複数のローラ42と、で構成されている。

【0321】

加熱プレート40は、それぞれ図示しない熱源によって所定の温度に加熱されており、必要に応じて各ブロック単位で制御温度を変更することが可能となっている。また、各ブロックの中でも熱分布を調整することも可能となっている。

【0322】

また、ローラ42は、それぞれ駆動手段（図示省略）から駆動力を受けて、等速度で回転するようになっている。ここで、熱現像部34の搬送速度は、搬送部14の搬送速度と同じにするか、搬送部14の搬送速度よりもやや遅くすることになる。

【0323】

これらにより、現像ユニット38の挿入部から挿入されたシート状熱現像感光材料11は、所定の搬送速度で搬送されながら加熱され、排出されるまでの間に

、現像に必要な熱量を受け、熱現像される。

【0324】

搬送部 14 と熱現像部 34 との間に設けられるガイド部 32 は、図 1 に示すように、シート状熱現像感光材料 11 を支持するガイド底板 32B を備えている。このガイド底板 32B は、略平板状とされている。ガイド底板 32B に対向して上方には、ガイド上板 32A が設けられている。ガイド上板 32A は、熱現像部 34 寄りの部分では、ガイド底板 32B に平行に設けられ、中央部から搬送部 14 側に向かっては、ガイド底板 32B から離間する方向に膨らんでおり、内側断面が緩やかな略円弧状となっている。ガイド底板 32B から離間する方向に膨らんでいる部分は、膨出部 32C として、シート状熱現像感光材料 11 が撓んだときに、シート状熱現像感光材料 11 における画像の書き込まれた面としての記録面 11A が接触しないように形成されている。

【0325】

この構成により、搬送部 14 の搬送速度と熱現像部 34 の搬送速度との速度差により生じるシート状熱現像感光材料 11 の撓みは、ガイド上板 32A の内側で許容されることになる。ガイド部 32 でシート状熱現像感光材料 11 を撓ませることで、速度差により生じる熱現像部 34 側の搬送むらは、吸収されるようになっている。よって、搬送部 14 の搬送速度は、速度差による搬送むらの影響を受けずに済むので、搬送むらによる走査露光時の画像不良は、発生しないようになる。また、膨出部 32C が設けられていることにより、シート状熱現像感光材料 11 の記録面 11A が、ガイド上板 32A の内側との接触で擦れて傷になるのを回避できる。

【0326】

ここで、搬送部 14 の搬送速度を V_1 とし、熱現像部 34 の搬送速度を V_2 としたとき、 $0.7 < V_2 / V_1 \leq 1.0$ 程度となるようにするのが良く、好ましくは $0.97 < V_2 / V_1 < 0.99$ 程度とするのが良い。この範囲にすることで、シート状熱現像感光材料 11 の撓み量を適正な範囲にすることができる。なお、1.0 より大きくしないのは、シート状熱現像感光材料 11 が熱現像部 34 側に引っ張られて書き込みの際に画像不良が発生するのを防止するためである。

【0327】

このように、画像記録装置10は、1枚のシート状熱現像感光材料11に対して露光処理と熱現像処理とを同時に行うとともに、搬送部14の搬送速度と熱現像部34の搬送速度との速度差を所定の範囲内で許容するため、安定した動作でプリント時間を短縮することができる。

【0328】

3) 写真特性曲線

本発明において、写真特性曲線とは、露光エネルギーである露光量の常用対数 ($\log E$) を横軸にとり、光学濃度、すなわち散乱光写真濃度 (D) を横軸にとって両者の関係を表した $D - \log E$ 曲線のことをいう。またガンマ (γ) 値とは、特性曲線上の任意の光学濃度における接線の傾き (この接線と横軸のなす角を θ とするときの $\tan \theta$) のことである。

【0329】

好ましい写真特性曲線は、最高濃度が3.0以上であり、かつ光学濃度0.5におけるガンマ値が0.8以上1.8以下であり、濃度1.0におけるガンマ値が2.2以上3.8以下である。より好ましいガンマ値は、濃度0.5において1.0以上1.5以下で、濃度1.0においては2.5以上3.5以下である。

【0330】

本発明において特性曲線を変化させるためには、前述のように例えばハロゲン化銀の添加量を変える、平均粒子サイズを変える、化学増感の方法や熟成程度を変化させる、またはハロゲン化銀に吸着させる分光増感色素の種類や添加量を変化させる、等があり、どのような方法を用いてもかまわない。

【0331】

15. システム

露光部及び熱現像部を備えた医療用のレーザーイメージャーとしては、富士メディカルドライレーザーイメージャーFM-DP L及びDRYP IX 7000を挙げることができる。FM-DP Lに関しては、Fuji Medical Review No. 8, page 39~55に記載されており、それらの技術は本発明の熱現像感光材料のレーザーイメージャーとして適用できることは

言うまでもない。また、DICOM規格に適應したネットワークシステムとして富士メディカルシステムが提案した「AD network」でも、レーザーイメージャー用の熱現像感光材料として適用することができる。

【0332】

16. 本発明の用途

本発明の熱現像感光材料は、銀画像による黑白画像を形成し、医療診断用の熱現像感光材料、工業写真用熱現像感光材料、印刷用熱現像感光材料、COM用の熱現像感光材料として使用されることが好ましい。

【0333】

【実施例】

以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0334】

実施例1.

(PET支持体の作製)

テレフタル酸とエチレングリコールを用い、常法に従い固有粘度 $IV = 0.66$ （フェノール／テトラクロロエタン＝6／4（重量比）中 25°C で測定）のPETを得た。これをペレット化した後 130°C で4時間乾燥し、 300°C で熔融後T型ダイから押し出して急冷し、熱固定後の膜厚が $175\mu\text{m}$ になるような厚みの未延伸フィルムを作製した。

【0335】

これを、周速の異なるロールを用い3.3倍に縦延伸、ついでテンターで4.5倍に横延伸を実施した。この時の温度はそれぞれ、 110°C 、 130°C であった。この後、 240°C で20秒間熱固定後これと同じ温度で横方向に4%緩和した。この後テンターのチャック部をスリットした後、両端にナール加工を行い、 $4\text{kg}/\text{cm}^2$ で巻き取り、厚み $175\mu\text{m}$ のロールを得た。

【0336】

(表面コロナ処理)

ピラー社製ソリッドステートコロナ処理機6KVAモデルを用い、支持体の両

面を室温下において 20 m/分 で処理した。この時の電流、電圧の読み取り値から、支持体には 0.375 kV・A・分/m² の処理がなされていることがわかった。この時の処理周波数は 9.6 kHz、電極と誘電体ロールのギャップクリアランスは 1.6 mm であった。

【0337】

(下塗り支持体の作製)

(1) 下塗層塗布液の作製

処方① (画像形成層側下塗り層用)

高松油脂 (株) 製 ペスレジン A-520 (30 質量% 溶液) 59 g

ポリエチレングリコールモノノニルフェニルエーテル (平均エチレンオキシド数 = 8.5) 10 質量% 溶液 5.4 g

綜研化学 (株) 製 MP-1000 (ポリマー微粒子、平均粒径 0.4 μm) 0.91 g

蒸留水 935 ml

【0338】

処方② (バック面第 1 層用)

スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス 158 g

(固形分 40 質量%、スチレン/ブタジエン重量比 = 68/32)

2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S- トリアジンナトリウム塩 8 質量% 水溶液 20 g

ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウムの 1 質量% 水溶液 10 ml

蒸留水 854 ml

【0339】

処方③ (バック面側第 2 層用)

SnO₂/SbO (9/1 質量比、平均粒径 0.038 μm、17 質量% 分散物) 84 g

ゼラチン (10 質量% 水溶液) 89.2 g

信越化学 (株) 製 メトロース TC-5 (2 質量% 水溶液) 8.6 g

綜研化学 (株) 製 MP-1000 0.01 g

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの1質量%水溶液	10 ml
NaOH (1質量%)	6 ml
プロキセル (ICI社製)	1 ml
蒸留水	805 ml

【0340】

上記厚さ $175\text{ }\mu\text{m}$ の2軸延伸ポリエチレンテレフタレート支持体の両面それぞれに、上記コロナ放電処理を施した後、片面（画像形成層面）に上記下塗り塗布液処方①をワイヤーバーでウェット塗布量が 6.6 ml/m^2 （片面当たり）になるように塗布して 180°C で5分間乾燥し、ついでこの裏面（バック面）に上記下塗り塗布液処方②をワイヤーバーでウェット塗布量が 5.7 ml/m^2 になるように塗布して 180°C で5分間乾燥し、更に裏面（バック面）に上記下塗り塗布液処方③をワイヤーバーでウェット塗布量が 7.7 ml/m^2 になるように塗布して 180°C で6分間乾燥して下塗り支持体を作製した。

【0341】

（バック面塗布液の調製）

《ハレーション防止層塗布液の調製》

ゼラチン 60 g、ポリアクリルアミド 24.5 g、 1 mol/l の水酸化ナトリウム 2.2 g、単分散ポリメチルメタクリレート微粒子（平均粒子サイズ $8\text{ }\mu\text{m}$ 、粒径標準偏差 0.4） 2.4 g、ベンゾイソチアゾリノン 0.08 g、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム 0.3 g、青色染料化合物-1を 0.21 g、黄色染料化合物-1を 0.15 g、アクリル酸/エチルアクリレート共重合ラテックス（共重合比 5/95） 8.3 gを混合し、水にて全体を 818 ml とし、ハレーション防止層塗布液を調製した。

【0342】

《バック面保護層塗布液の調製》

容器を 40°C に保温し、ゼラチン 40 g、流動パラフィン乳化物を流動パラフィンとして 1.5 g、ベンゾイソチアゾリノン 35 mg、 1 mol/l の苛性 6.8 g、 t -オクチルフェノキシエトキシエタンスルホン酸ナトリウム 0.5 g、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム 0.27 g、フッ素系界面活性剤（FF-

1) 2 質量%水溶液を 5.4 ml、アクリル酸/エチルアクリレート共重合体 (共重合重量比 5/95) 6.0 g、N, N-エチレンビス (ビニルスルホンアセトアミド) 2.0 g を混合し、水で 1000 ml としてバック面保護層塗布液とした。

【0343】

(ハロゲン化銀乳剤の調製)

《ハロゲン化銀乳剤 1 の調製》

蒸留水 1420 ml に 1 質量%ヨウ化カリウム溶液 4.3 ml を加え、さらに 0.5 mol/L 濃度の硫酸を 3.5 ml、フタル化ゼラチン 36.7 g を添加した液をステンレス製反応壺中で攪拌しながら、42℃に液温を保ち、硝酸銀 22.22 g に蒸留水を加え 195.6 ml に希釈した溶液 A とヨウ化カリウム 21.8 g を蒸留水にて容量 218 ml に希釈した溶液 B を一定流量で 9 分間かけて全量添加した。その後、3.5 質量%の過酸化水素水溶液を 10 ml 添加し、さらにベンゾイミダゾールの 10 質量%水溶液を 10.8 ml 添加した。

【0344】

さらに、硝酸銀 51.86 g に蒸留水を加えて 317.5 ml に希釈した溶液 C とヨウ化カリウム 60 g を蒸留水にて容量 600 ml に希釈した溶液 D を、溶液 C は一定流量で 120 分間かけて全量添加し、溶液 D は pAg を 8.1 に維持しながらコントロールドダブルジェット法で添加した。銀 1 モル当たり 1×10^{-4} モルになるよう六塩化イリジウム (III) 酸カリウム塩を溶液 C および溶液 D を添加しはじめてから 10 分後に全量添加した。また、溶液 C の添加終了の 5 秒後に六シアン化鉄 (II) カリウム水溶液を銀 1 モル当たり 3×10^{-4} モル全量添加した。0.5 mol/L 濃度の硫酸を用いて pH を 3.8 に調整し、攪拌を止め、沈降/脱塩/水洗工程をおこなった。1 mol/L 濃度の水酸化ナトリウムを用いて pH 5.9 に調整し、pAg 8.0 のハロゲン化銀分散物を作製した。

【0345】

上記ハロゲン化銀分散物を攪拌しながら 38℃に維持して、0.34 質量%の 1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンのメタノール溶液を 5 ml 加え、47℃に昇温した。昇温の 20 分後にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムをメタノ

ール溶液で銀 1 モルに対して 7.6×10^{-5} モル加え、さらに 5 分後にテルル増感剤 B をメタノール溶液で銀 1 モル当たり 2.9×10^{-4} モル加えて 91 分間熟成した。

N, N'-ジヒドロキシ-N'', N''-ジエチルメラミンの 0.8 質量% メタノール溶液 1.3 ml を加え、さらに 4 分後に、5-メチル-2-メルカプトベンゾイミダゾールをメタノール溶液で銀 1 モル当たり 4.8×10^{-3} モル及び 1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1, 3, 4-トリアゾールをメタノール溶液で銀 1 モルに対して 5.4×10^{-3} モル添加して、ハロゲン化銀乳剤 1 を作製した。

【0346】

調製できたハロゲン化銀乳剤中の粒子は、平均球相当径 $0.040 \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数 18% の純ヨウ化銀粒子であった。粒子サイズ等は、電子顕微鏡を用い 1000 個の粒子の平均から求めた。

【0347】

《ハロゲン化銀乳剤 2 の調製》

反応溶液の温度を 65°C に変更し、2, 2'-(エチレンジチオ)ジエタノールの 5 質量% メタノール溶液 5 ml を溶液 A と B の添加後に添加したこと以外はハロゲン化銀乳剤 1 と全く同様にしてハロゲン化銀乳剤 2 を作製した。調製できたハロゲン化銀乳剤中の粒子は、平均球相当径 $0.075 \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数 23% の純ヨウ化銀粒子であった。粒子サイズ等は、電子顕微鏡を用い 1000 個の粒子の平均から求めた。

【0348】

《ハロゲン化銀乳剤 3 の調製》

反応溶液の温度を 27°C に変更したこと以外はハロゲン化銀乳剤 1 と全く同様にしてハロゲン化銀乳剤 3 を作製した。調製できたハロゲン化銀乳剤中の粒子は、平均球相当径 $0.022 \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数 17% の純ヨウ化銀粒子であった。粒子サイズ等は、電子顕微鏡を用い 1000 個の粒子の平均から求めた。

【0349】

《塗布液用ハロゲン化銀乳剤 1 の調製》

ハロゲン化銀乳剤 1 を溶解し、ベンゾチアゾリウムヨーダイドを 1 質量%水溶液にて銀 1 モル当たり 7×10^{-3} モル添加した。さらに塗布液用混合乳剤 1 kg あたりハロゲン化銀の含有量が銀として 38.2 g となるように加水し、塗布液用混合乳剤 1 kg あたり 0.34 g となるように 1-(3-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールを添加した。

さらに「1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が 1 電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物」として、化合物 2 と 20 と 26 をそれぞれハロゲン化銀の銀 1 モル当たり 2×10^{-3} モルになる量を添加した。

【0350】

《塗布液用ハロゲン化銀乳剤 2 ～ 3 の調製》

塗布液用ハロゲン化銀乳剤 1 の調製において、ハロゲン化銀乳剤 1 を使用したところをハロゲン化銀乳剤 2 または 3 に変更した以外は全く同様にして、塗布液用ハロゲン化銀乳剤 2 または 3 の調製を行った。

【0351】

《塗布液用混合乳剤 A の調製》

ハロゲン化銀乳剤 1 とハロゲン化銀乳剤 2 を銀モル比として 2 : 8 になる量を溶解し、ベンゾチアゾリウムヨーダイドを 1 質量%水溶液にて銀 1 モル当たり 7×10^{-3} モル添加した。さらに塗布液用混合乳剤 1 kg あたりハロゲン化銀の含有量が銀として 38.2 g となるように加水し、塗布液用混合乳剤 1 kg あたり 0.34 g となるように 1-(3-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールを添加した。

さらに「1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が 1 電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物」として、化合物 2 と 20 と 26 をそれぞれハロゲン化銀の銀 1 モル当たり 2×10^{-3} モルになる量を添加した。

【0352】

《塗布液用混合乳剤 B ～ F の調製》

塗布液用混合乳剤 A の調製において、ハロゲン化銀乳剤 1 および 2 を使用したところを、表 1 に示すように種類および比率を変更した以外は全く同様にして、

塗布液用混合乳剤 B～F の調製を行った。

【0353】

《脂肪酸銀分散物 A の調製》

ヘンケル社製ベヘン酸（製品名 E d e n o r C 2 2 - 8 5 R）87.6 kg、蒸留水 423 L、5 mol/L 濃度の NaOH 水溶液 49.2 L、t-ブチルアルコール 120 L を混合し、75℃ にて 1 時間攪拌し反応させ、ベヘン酸ナトリウム溶液 A を得た。別に、硝酸銀 40.4 kg の水溶液 206.2 L（pH 4.0）を用意し、10℃ にて保温した。635 L の蒸留水と 30 L の t-ブチルアルコールを入れた反応容器を 30℃ に保温し、十分に攪拌しながら先のベヘン酸ナトリウム溶液 A の全量と硝酸銀水溶液の全量を流量一定でそれぞれ 93 分 15 秒と 90 分かけて添加した。このとき、硝酸銀水溶液添加開始後 11 分間は硝酸銀水溶液のみが添加されるようにし、そのあとベヘン酸ナトリウム溶液 A を添加開始し、硝酸銀水溶液の添加終了後 14 分 15 秒間はベヘン酸ナトリウム溶液 A のみが添加されるようにした。このとき、反応容器内の温度は 30℃ とし、液温度が一定になるように外温コントロールした。また、ベヘン酸ナトリウム溶液 A の添加系の配管は、2 重管の外側に温水を循環させる事により保温し、添加ノズル先端の出口の液温度が 75℃ になるよう調製した。また、硝酸銀水溶液の添加系の配管は、2 重管の外側に冷水を循環させることにより保温した。ベヘン酸ナトリウム溶液 A の添加位置と硝酸銀水溶液の添加位置は攪拌軸を中心として対称的な配置とし、また反応液に接触しないような高さに調製した。

【0354】

ベヘン酸ナトリウム溶液 A を添加終了後、そのままの温度で 20 分間攪拌放置し、30 分かけて 35℃ に昇温し、その後 210 分熟成を行った。熟成終了後直ちに、遠心濾過で固形分を濾別し、固形分を濾過水の伝導度が $30 \mu S/cm$ になるまで水洗した。こうして脂肪酸銀塩を得た。得られた固形分は、乾燥させないでウエットケーキとして保管した。

【0355】

得られたベヘン酸銀粒子の形態を電子顕微鏡撮影により評価したところ、平均値で $a = 0.14 \mu m$ 、 $b = 0.4 \mu m$ 、 $c = 0.6 \mu m$ 、平均アスペクト比 5

． 2、平均球相当径 $0.52\ \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数 15 % のりん片状の結晶であった。（a, b, c は本文の規定）

【 0 3 5 6 】

乾燥固形分 260 kg 相当のウエットケーキに対し、ポリビニルアルコール（商品名：PVA-217）19.3 kg および水を添加し、全体量を 1000 kg としてからディゾルバー羽根でスラリー化し、更にパイプラインミキサー（みづほ工業製：PM-10 型）で予備分散した。

【 0 3 5 7 】

次に予備分散済みの原液を分散機（商品名：マイクロフルイダイザー M-610、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション製、Z 型インタラクシオンチャンバー使用）の圧力を $1260\ \text{kg}/\text{cm}^2$ に調節して、三回処理し、ベヘン酸銀分散物を得た。冷却操作は蛇管式熱交換器をインタラクシオンチャンバーの前後に各々装着し、冷媒の温度を調節することで $18\ ^\circ\text{C}$ の分散温度に設定した。

【 0 3 5 8 】

（還元剤分散物の調製）

《還元剤-1 分散物の調製》

還元剤-1（2, 2'-メチレンビス-（4-エチル-6-tert-ブチルフェノール））10 kg と変性ポリビニルアルコール（クラレ（株）製、ポバール MP 203）の 10 質量% 水溶液 16 kg に、水 10 kg を添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径 $0.5\ \text{mm}$ のジルコニアビーズを充填した横型サンドミル（UVM-2：アイメックス（株）製）にて 3 時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩 $0.2\ \text{g}$ と水を加えて還元剤の濃度が 25 質量% になるように調製した。この分散液を $60\ ^\circ\text{C}$ で 5 時間加熱処理し、還元剤-1 分散物を得た。こうして得た還元剤分散物に含まれる還元剤粒子はメジアン径 $0.40\ \mu\text{m}$ 、最大粒子径 $1.4\ \mu\text{m}$ 以下であった。得られた還元剤分散物は孔径 $3.0\ \mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

《還元剤-2 分散物の調製》

還元剤-2 (6, 6'-ジ-*t*-ブチル-4, 4'-ジメチル-2, 2'-ブチリデンジフェノール) 10 kg と変性ポリビニルアルコール (クラレ (株) 製、ポバールMP 203) の10質量%水溶液16 kg に、水10 kg を添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5 mm のジルコニアビーズを充填した横型サンドミル (UVM-2: アイメックス (株) 製) にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2 g と水を加えて還元剤の濃度が25質量%になるように調製した。この分散液を40℃で1時間加熱した後、引き続いてさらに80℃で1時間加熱処理し、還元剤-2分散物を得た。こうして得た還元剤分散物に含まれる還元剤粒子はメジアン径0.50 μm 、最大粒子径1.6 μm 以下であった。得られた還元剤分散物は孔径3.0 μm のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0359】

《水素結合性化合物-1分散物の調製》

水素結合性化合物-1 (トリ (4-*t*-ブチルフェニル) ホスフィンオキシド) 10 kg と変性ポリビニルアルコール (クラレ (株) 製、ポバールMP 203) の10質量%水溶液16 kg に、水10 kg を添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5 mm のジルコニアビーズを充填した横型サンドミル (UVM-2: アイメックス (株) 製) にて4時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2 g と水を加えて水素結合性化合物の濃度が25質量%になるように調製した。この分散液を40℃で1時間加熱した後、引き続いてさらに80℃で1時間加温し、水素結合性化合物-1分散物を得た。こうして得た水素結合性化合物分散物に含まれる水素結合性化合物粒子はメジアン径0.45 μm 、最大粒子径1.3 μm 以下であった。得られた水素結合性化合物分散物は孔径3.0 μm のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0360】

《現像促進剤-1分散物の調製》

現像促進剤-1を10 kg と変性ポリビニルアルコール (クラレ (株) 製、ポ

パールMP 203) の10質量%水溶液20kgに、水10kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて現像促進剤の濃度が20質量%になるように調製し、現像促進剤-1分散物を得た。こうして得た現像促進剤分散物に含まれる現像促進剤粒子はメジアン径0.48 μ m、最大粒子径1.4 μ m以下であった。得られた現像促進剤分散物は孔径3.0 μ mのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0361】

現像促進剤-2および色調調整剤-1の固体分散物についても現像促進剤-1と同様の方法により分散し、それぞれ20質量%、15質量%の分散液を得た。

【0362】

(ポリハロゲン化合物の調製)

《有機ポリハロゲン化合物-1分散物の調製》

有機ポリハロゲン化合物-1(トリブロモメタンスルホンルベンゼン)10kgと変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製ポパールMP 203)の20質量%水溶液10kgと、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液0.4kgと、水14kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて5時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて有機ポリハロゲン化合物の濃度が30質量%になるように調製し、有機ポリハロゲン化合物-1分散物を得た。こうして得たポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径0.41 μ m、最大粒子径2.0 μ m以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径10.0 μ mのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0363】

《有機ポリハロゲン化合物－2分散物の調製》

有機ポリハロゲン化合物－2（N－ブチル－3－トリブロモメタンスルホニルベンゾアミド）10 kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ（株）製ポバールMP203）の10質量％水溶液20 kgと、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量％水溶液0.4 kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5 mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル（UVM－2：アイメックス（株）製）にて5時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2 gと水を加えて有機ポリハロゲン化合物の濃度が30質量％になるように調製した。この分散液を40℃で5時間加温し、有機ポリハロゲン化合物－2分散物を得た。こうして得たポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径0.40 μ m、最大粒子径1.3 μ m以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径3.0 μ mのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0364】

《フタラジン化合物－1溶液の調製》

8 kgのクラレ（株）製変性ポリビニルアルコールMP203を水174.57 kgに溶解し、次いでトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量％水溶液3.15 kgとフタラジン化合物－1（6－イソプロピルフタラジン）の70質量％水溶液14.28 kgを添加し、フタラジン化合物－1の5質量％溶液を調製した。

【0365】

（メルカプト化合物の調製）

《メルカプト化合物－1水溶液の調製》

メルカプト化合物－1（1－（3－スルホフェニル）－5－メルカプトテトラゾールナトリウム塩）7 gを水993 gに溶解し、0.7質量％の水溶液とした。

【0366】

《メルカプト化合物－2水溶液の調製》

メルカプト化合物-2 (1-(3-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾール) 20 g を水 980 g に溶解し、2.0 質量%の水溶液とした。

【0367】

《顔料-1分散物の調製》

C. I. Pigment Blue 60 を 64 g と花王 (株) 製デモール N を 6.4 g に水 250 g を添加し良く混合してスラリーとした。平均直径 0.5 mm のジルコニアビーズ 800 g を用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機 (1/4 G サンドグライNDER ミル: アイメックス (株) 製) にて 25 時間分散し、水を加えて顔料の濃度が 5 質量%になるように調製して顔料-1 分散物を得た。こうして得た顔料分散物に含まれる顔料粒子は平均粒径 0.21 μm であった。

【0368】

《SBR ラテックス液の調製》

SBR ラテックスは以下により調整した。

ガスモノマー反応装置 (耐圧硝子工業 (株) 製 T A S - 2 J 型) の重合釜に、蒸留水 287 g、界面活性剤 (パイオニン A-43-S (竹本油脂 (株) 製): 固形分 48.5 質量%) 7.73 g、1 mol/リットル NaOH 14.06 ml、エチレンジアミン 4 酢酸 4 ナトリウム塩 0.15 g、スチレン 255 g、アクリル酸 11.25 g、tert-ドデシルメルカプタン 3.0 g を入れ、反応容器を密閉し攪拌速度 200 rpm で攪拌した。真空ポンプで脱気し窒素ガス置換を数回繰返した後に、1,3-ブタジエン 108.75 g を圧入して内温 60 $^{\circ}\text{C}$ まで昇温した。ここに過硫酸アンモニウム 1.875 g を水 50 ml に溶解した液を添加し、そのまま 5 時間攪拌した。さらに 90 $^{\circ}\text{C}$ に昇温して 3 時間攪拌し、反応終了後内温が室温になるまで下げた後、1 mol/リットルの NaOH と NH_4OH を用いて Na^+ イオン: NH_4^+ イオン = 1:5.3 (モル比) になるように添加処理し、pH 8.4 に調整した。その後、孔径 1.0 μm のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納し、SBR ラテックスを 774.7 g 得た。イオンクロマトグラフィーによりハロゲンイオンを測定したところ、塩化物イオン濃度 3 ppm であった。高速液体クロマトグラ

フィーによりキレート剤の濃度を測定した結果、145 ppmであった。

【0369】

上記ラテックスは平均粒径90 nm、 $T_g = 17^\circ\text{C}$ 、固形分濃度44質量%、 25°C 60%RHにおける平衡含水率0.6質量%、イオン伝導度4.80 mS/cm（イオン伝導度の測定は東亜電波工業（株）製伝導度計CM-30S使用し、ラテックス原液（44質量%）を 25°C にて測定）、pH 8.4 T_g の異なるSBRラテックスはスチレン、ブタジエンの比率を適宜変更し、同様の方法により調整できる。

【0370】

《画像形成層塗布液-1の調製》

上記で得た脂肪酸銀分散物A1000 g、水276 mlに顔料-1分散物、有機ポリハロゲン化合物-1分散物、有機ポリハロゲン化合物-2分散物、フタラジン化合物-1溶液、SBRラテックス（ $T_g: 17^\circ\text{C}$ ）液、還元剤-1分散物、還元剤-2分散物、水素結合性化合物-1分散物、現像促進剤-1分散物、現像促進剤-2分散物、色調調整剤-1分散物、メルカプト化合物-1水溶液、メルカプト化合物-2水溶液を順次添加し、塗布直前に塗布液用ハロゲン化銀乳剤1を添加して良く混合した画像形成層塗布液をそのままコーティングダイへ送液し、塗布した。

【0371】

《画像形成層塗布液-2～8の調製》

画像形成層塗布液-1の調製において、塗布液用ハロゲン化銀乳剤1を使用したところを、塗布液用ハロゲン化銀乳剤2～3および塗布液用混合乳剤A～Fのいずれかに変更した以外は全く同様にして画像形成層塗布液-2～8の調製をおこなった。

【0372】

上記画像形成層塗布液の粘度は東京計器のB型粘度計で測定して、 40°C （No. 1ローター、60 rpm）で25 [mPa·s]であった。

レオメトリックスファーマーイースト株式会社製RFSフルードスペクトロメーターを使用した 25°C での塗布液の粘度は剪断速度が0.1、1、10、100、

1000 [1/秒] においてそれぞれ 242、65、48、26、20 [mPa・s] であった。

【0373】

塗布液中のジルコニウム量は銀 1 g あたり 0.52 mg であった。

【0374】

《乳剤面中間層塗布液の調製》

ポリビニルアルコール PVA-205 (クラレ (株) 製) 1000 g、顔料-1 分散物 272 g、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体 (共重合重量比 64/9/20/5/2) ラテックス 19 質量% 液 4200 ml にエアロゾール OT (アメリカンサイアナミド社製) の 5 質量% 水溶液を 27 ml、フタル酸二アンモニウム塩の 20 質量% 水溶液を 135 ml、総量 10000 g になるように水を加え、pH が 7.5 になるように NaOH で調整して中間層塗布液とし、9.1 ml/m² になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度は B 型粘度計 40℃ (No. 1 ローター、60 rpm) で 58 [mPa・s] であった。

【0375】

《乳剤面保護層第 1 層塗布液の調製》

イナートゼラチン 64 g を水に溶解し、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体 (共重合重量比 64/9/20/5/2) ラテックス 19.0 質量% 液 112 g、フタル酸の 15 質量% メタノール溶液を 30 ml、4-メチルフタル酸の 10 質量% 水溶液 23 ml、0.5 mol/L 濃度の硫酸を 28 ml、エアロゾール OT (アメリカンサイアナミド社製) の 5 質量% 水溶液を 5 ml、フェノキシエタノール 0.5 g、ベンゾイソチアゾリノン 0.1 g を加え、総量 750 g になるように水を加えて塗布液とし、4 質量% のクロムみょうばん 26 ml を塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを 18.6 ml/m² になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度は B 型粘度計 40℃ (No. 1 ローター、60 rpm) で 20 [

mPa・s]であった。

【0376】

《乳剤面保護層第2層塗布液の調製》

イナートゼラチン80gを水に溶解し、メチルメタクリレート／スチレン／ブチルアクリレート／ヒドロキシエチルメタクリレート／アクリル酸共重合体（共重合重量比64／9／20／5／2）ラテックス27.5質量％液102g、フッ素系界面活性剤（F-1）の2質量％溶液を5.4ml、フッ素系界面活性剤（F-2）の2質量％水溶液を5.4ml、エアロゾールOT（アメリカンサイアナミド社製）の5質量％溶液を23ml、ポリメチルメタクリレート微粒子（平均粒径0.7 μ m）4g、ポリメチルメタクリレート微粒子（平均粒径4.5 μ m）21g、4-メチルフタル酸1.6g、フタル酸4.8g、0.5mol／L濃度の硫酸44ml、ベンゾイソチアゾリノン10mgに総量650gとなるよう水を添加して、4質量％のクロムみょうばんと0.67質量％のフタル酸を含有する水溶液445mlを塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを表面保護層塗布液とし、8.3ml／m²になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度はB型粘度計40℃（No. 1ローター，60rpm）で19[mPa・s]であった。

【0377】

《熱現像感光材料-1の作製》

上記下塗り支持体のバック面側に、アンチハレーション層塗布液をゼラチン塗布量が0.88g／m²となるように、またバック面保護層塗布液をゼラチン塗布量が1.2g／m²となるように同時重層塗布し、乾燥し、バック層を作製した。

【0378】

バック面と反対の面に下塗り面から画像形成層、中間層、保護層第1層、保護層第2層の順番でスライドビード塗布方式にて同時重層塗布し、熱現像感光材料の試料を作製した。このとき、画像形成層と中間層は31℃に、保護層第一層は

36℃に、保護層第二層は37℃に温度調整した。

【0379】

画像形成層の各化合物の塗布量 (g/m^2) は以下の通りである。

ベヘン酸銀	5.27
顔料 (C. I. Pigment Blue 60)	0.036
ポリハロゲン化合物-1	0.09
ポリハロゲン化合物-2	0.14
フタラジン化合物-1	0.18
SBRラテックス	9.43
還元剤-1	0.55
還元剤-2	0.22
水素結合性化合物-1	0.28
現像促進剤-1	0.025
現像促進剤-2	0.020
色調調整剤-1	0.008
メルカプト化合物-1	0.002
メルカプト化合物-2	0.006
ハロゲン化銀 (Agとして)	0.046

【0380】

塗布乾燥条件は以下のとおりである。

支持体は塗布前にイオン風にて除電し、塗布はスピード160m/minで行った。塗布乾燥条件は各試料に対して以下の範囲で調整し、もっとも安定した面状が得られる条件に設定した。

コーティングダイ先端と支持体との間隙を0.10~0.30mmとし、減圧室の圧力を大気圧に対して196~882Pa低く設定した。引き続きチリングゾーンにて、乾球温度10~20℃の風にて塗布液を冷却し、無接触型搬送して、つるまき式無接触型乾燥装置にて、乾球温度23~45℃、湿球温度15~21℃の乾燥風で乾燥した。乾燥後、25℃で湿度40~60%RHで調湿し、引き続き、膜面を70~90℃になるように加熱し、加熱後、膜面を25℃まで冷

却した。

【0381】

作製された熱現像感光材料のマット度はバック平滑度で画像形成層面側が550秒、バック面が130秒であった。また、画像形成層面側の膜面のpHを測定したところ6.0であった。

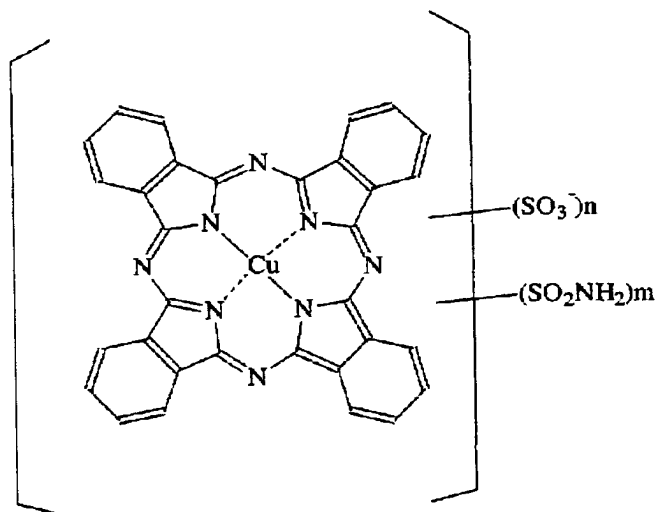
【0382】

以下に本発明の実施例で用いた化合物の化学構造を示す。

【0383】

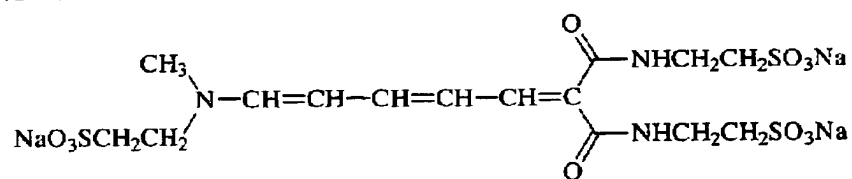
【化21】

青色染料化合物-1



$$\begin{aligned} n &= 1 \sim 3 \\ m &= 1 \sim 3 \end{aligned}$$

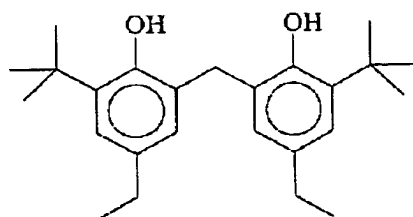
黄色染料化合物-1



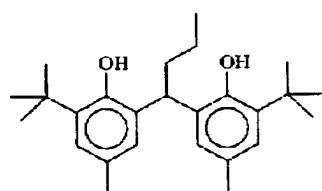
【0384】

【化 2 2】

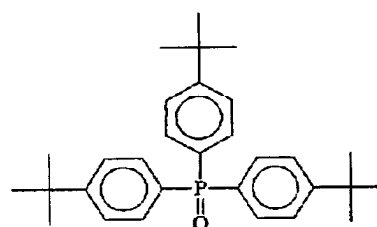
(還元剤-1)



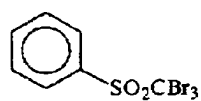
(還元剤-2)



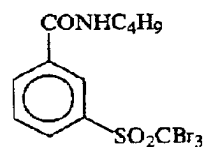
(水素結合性化合物-1)



(ポリハロゲン化合物-1)



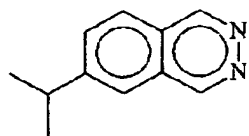
(ポリハロゲン化合物-2)



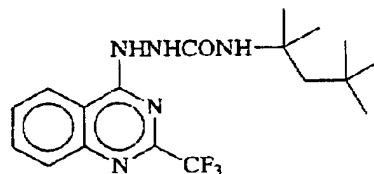
【0385】

【化 23】

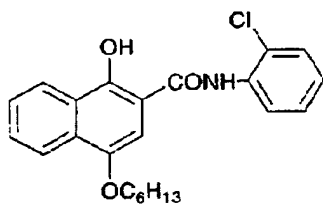
(フタラジン化合物-1)



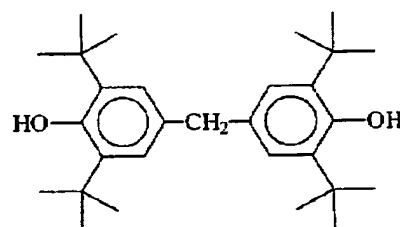
(現像促進剤-1)



(現像促進剤-2)

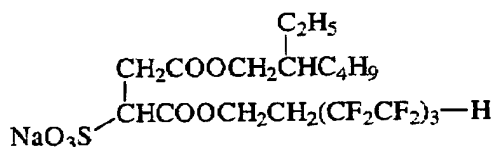
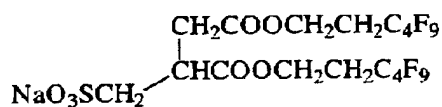


(色調調整剤-1)

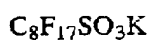


(F-1)

(F-2)



(FF-1)



【0386】

(写真性能の評価)

得られた試料は半切サイズ(43cm長×35cm幅)に切断し、25℃50%RHの環境下で以下の包装材料に包装し、2週間常温下で保管した後、以下の評価を行った。

(包装材料)

PET 10μm/PE 12μm/アルミ箔9μm/Ny 15μm/カーボン3質量%を含むポリエチレン50μm

酸素透過率: 0.02ml/atm・m²・25℃・day、水分透過率: 0.10g/atm・m²・25℃・day

【0387】

試料は富士メディカルドライレーザーイメージャーFM-DP Lの露光部に半導体レーザー光源として日亜化学工業のNLHV3000E半導体レーザーを実装し、ビーム径を $100\mu\text{m}$ に絞った。レーザー光の感光材料面での照度を0および $1\text{mW}/\text{mm}^2 \sim 1000\text{mW}/\text{mm}^2$ の間で変化させて 10^{-6} 秒で露光を行った。レーザー光の発振波長は 405nm であった。熱現像は4枚のパネルヒーターを $112^\circ\text{C} - 118^\circ\text{C} - 120^\circ\text{C} - 120^\circ\text{C}$ に設定し、搬送速度を速めて合計14秒になるように現像した。得られた画像の評価を濃度計により行った。

【0388】

(写真性能の評価)

1. カブリの評価

得られた画像の評価をマクベスTD904濃度計(可視濃度)により行った。測定の結果は、最低濃度 D_{\min} (カブリ)で評価した。

【0389】

2. 感度評価

0.3の黒化濃度を与える露光量の逆数で感度を表し測定した。熱現像感光材料-1の値を100とした時の各試料の相対感度(ΔS)で評価を行った。

【0390】

2. ガンマ値の算出

得られた熱現像感光材料の光学濃度を測定し、写真特性曲線からガンマ値を算出した。写真特性曲線とは、露光エネルギーである露光量の常用対数($\log E$)を横軸にとり、光学濃度、すなわち散乱光写真濃度(D)を縦軸にとって両者の関係を表した $D - \log E$ 曲線のことをいう。

本実施例においては、ガンマ(γ)値を特性曲線上の光学濃度 $D = 0.5$ および 1.0 のときにおける接線の傾き(この接線と横軸のなす角を θ とするときの $\tan \theta$)を測定した。

【0391】

【表 1】

熱現像感光材料	ハロゲン化銀乳剤			Dmin	感度 ΔS	Dmax	ガンマ値		備考
	No.	平均サイズ	Agモル比				D=0.5	D=1.0	
1	1	40	100	0.15	100	4.1	2.2	4.0	比較例
2	2	75	100	0.16	420	2.8	2.0	3.9	比較例
3	3	22	100	0.14	53	4.9	2.4	4.5	比較例
4	1	40	80	0.16	188	3.9	1.6	3.0	本発明
	2	75	20						
5	3	22	80	0.16	142	4.4	1.0	3.2	本発明
	2	75	20						
6	3	22	30	0.15	163	4.0	1.5	2.9	本発明
	1	40	50						
	2	75	20						
7	1	40	70	0.16	195	3.8	1.2	2.9	本発明
	2	75	30						
8	1	40	90	0.16	126	4.2	1.7	3.3	本発明
	2	75	10						

【0392】

表 1 に示すように、同一波長の光に対して異なる感度を有するハロゲン化銀乳剤 1～3 を 2 種類以上使用した熱現像感光材料である場合（熱現像感光材料－4～8）に、高ヨウ化銀含有のハロゲン化銀を使用しても濃度 0.5 および 1.0 におけるガンマ値が小さくなり、軟らかな諧調を呈する良好な結果となった。

さらに、熱現像感光材料－4～8 のサンプルでは、カブリ、感度および最高濃度のバランスに優れた熱現像感光材料となった。

【0393】

（実施例 2）

《熱現像感光材料－9～13 の作製》

熱現像感光材料－1 の作製において、バック面と反対の面に下塗り面から画像形成層、中間層、保護層第 1 層、保護層第 2 層の順番でスライドビード塗布方式にて同時重層塗布して熱現像感光材料の試料を作製しところを、表 2 に示すように画像形成層を 2 層以上にして作製した以外は全く同様にして、熱現像感光材料 9～13 を作製した。

その他の調製方法および評価方法は実施例 1 と全く同様に行なった。その結果を表 2 に示す。ここで、支持体に近い側から、下層、中層、上層とする。

【0394】

【表 2】

熱現像感光材料	ハロゲン化銀乳剤			Dmin	感度 ΔS	Dmax	ガンマ値		備考
	No.	平均サイズ	Agモル比				D=0.5	D=1.0	
9	上層	75	20	0.15	180	3.9	1.6	3.0	本発明
	下層	40	80						
10	上層	75	20	0.15	138	4.3	1.1	3.3	本発明
	下層	22	80						
11	上層	75	20	0.15	159	4.1	1.4	3.2	本発明
	中層	40	50						
	下層	22	30						
12	上層	75	30	0.16	190	3.8	1.0	3.0	本発明
	下層	40	70						
13	上層	75	10	0.15	122	4.2	1.7	3.4	本発明
	下層	40	90						

【0395】

表 2 に示すように、同一波長の光に対して異なる感度を有するハロゲン化銀乳剤 1～3 を、別の層に含有させ 2 種類以上使用した熱現像感光材料では、高ヨウ化銀含有のハロゲン化銀を使用しても濃度 0.5 および 1.0 におけるガンマ値が小さくなり軟らかな諧調を呈する良好な結果となった。

【0396】

(実施例 3)

《ハロゲン化銀乳剤 4 の調製》

蒸留水 1420 ml に 1 質量%ヨウ化カリウム溶液 4.3 ml を加え、さらに 0.5 mol/L 濃度の硫酸を 3.5 ml、フタル化ゼラチン 36.7 g を添加した液をステンレス製反応壺中で攪拌しながら、42℃に液温を保ち、硝酸銀 22.22 g に蒸留水を加え 95.4 ml に希釈した溶液 A と臭化カリウム 11.1 g とヨウ化カリウム 6.6 g を蒸留水にて容量 103 ml に希釈した溶液 B を一定流量で 3 分間かけて全量添加した。その後、3.5 質量%の過酸化水素水溶液を 10 ml 添加し、さらにベンツイミダゾールの 10 質量%水溶液を 10.8

ml 添加した。さらに、硝酸銀 51.86 g に蒸留水を加えて 317.5 ml に希釈した溶液 C と臭化カリウム 32.04 g、ヨウ化カリウム 19.16 g を蒸留水にて容量 400 ml に希釈した溶液 D を、溶液 C は一定流量で 50 分間かけて全量添加し、溶液 D は pAg を 9.1 に維持しながらコントロールドダブルジェット法で添加した。次に、ヨウ化カリウム 10 g を蒸留水にて容量 400 ml に希釈した溶液 E を一定流量で 5 分間かけて全量添加した。銀 1 モル当たり 1×10^{-4} モルになるよう六塩化イリジウム (III) 酸カリウム塩を溶液 C 及び溶液 D を添加しはじめてから 10 分後に全量添加した。また、溶液 E の添加終了の 5 秒後に六シアン化鉄 (II) カリウム水溶液を銀 1 モル当たり 3×10^{-4} モル全量添加した。0.5 mol/L 濃度の硫酸を用いて pH を 3.8 に調整し、攪拌を止め、沈降/脱塩/水洗工程をおこなった。1 mol/L 濃度の水酸化ナトリウムを用いて pH 5.9 に調整、臭化カリウムの 10 質量% 水溶液を用いて pAg 9.6 に調整したハロゲン化銀分散物を調製した。

【0397】

上記ハロゲン化銀分散物を攪拌しながら 38℃ に維持して、0.34 質量% の 1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンのメタノール溶液を 5 ml 加え、40 分後に分光増感色素 A と増感色素 B のモル比で 1:1 のメタノール溶液を銀 1 モル当たり増感色素 A と B の合計として 1.2×10^{-3} モル加え、1 分後に 47℃ に昇温した。昇温の 20 分後にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムをメタノール溶液で銀 1 モルに対して 7.6×10^{-5} モル加え、さらに 5 分後にテルル増感剤 C をメタノール溶液で銀 1 モル当たり 2.9×10^{-4} モル加えて 91 分間熟成した。N, N'-ジヒドロキシー-N'', N''-ジエチルメラミンの 0.8 質量% メタノール溶液 1.3 ml を加え、さらに 4 分後に、5-メチル-2-メルカプトベンゾイミダゾールをメタノール溶液で銀 1 モル当たり 4.8×10^{-3} モル及び 1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1, 3, 4-トリアゾールをメタノール溶液で銀 1 モルに対して 5.4×10^{-3} モル添加して、ハロゲン化銀乳剤 1 を作製した。

【0398】

調製できたハロゲン化銀乳剤中の粒子は、平均球相当径 0.040 μm 、球相

当径の変動係数 18%、平均ヨウ化銀含量が 44 モル%のヨウ臭化銀粒子であった。粒子サイズ等は、電子顕微鏡を用い 1000 個の粒子の平均から求めた。

【0399】

《ハロゲン化銀乳剤 5 の調製》

反応溶液の温度を 65℃に変更し、2, 2'-（エチレンジチオ）ジエタノールの 5 質量%メタノール溶液 5 ml を溶液 A と B の添加後に添加したこと以外はハロゲン化銀乳剤 4 と全く同様にしてハロゲン化銀乳剤 5 を作製した。

調製できたハロゲン化銀乳剤中の粒子は、平均球相当径 0.075 μm 、球相当径の変動係数 18%、平均ヨウ化銀含量が 44 モル%のヨウ臭化銀粒子であった。粒子サイズ等は、電子顕微鏡を用い 1000 個の粒子の平均から求めた。

【0400】

《ハロゲン化銀乳剤 6 の調製》

反応溶液の温度を 27℃に変更したこと以外はハロゲン化銀乳剤 4 と全く同様にしてハロゲン化銀乳剤 6 を作製した。

調製できたハロゲン化銀乳剤中の粒子は、平均球相当径 0.022 μm 、球相当径の変動係数 18%、平均ヨウ化銀含量が 44 モル%のヨウ臭化銀粒子であった。粒子サイズ等は、電子顕微鏡を用い 1000 個の粒子の平均から求めた。

【0401】

上記ハロゲン化銀乳剤 4～6 を用いた以外は、全く実施例 1 と同様にして熱現像感光材料を作製した。さらに、実施例 1 と同様の評価方法により評価を行った結果について表 3 に示す。

【0402】

【表 3】

熱現像感光材料	ハロゲン化銀乳剤			Dmin	感度 ΔS	Dmax	ガンマ値		備考
	No.	平均サイズ	Agモル比				D=0.5	D=1.0	
14	4	40	100	0.16	120	4.0	2.0	4.0	比較例
15	5	75	100	0.16	480	2.6	1.9	3.9	比較例
16	6	22	100	0.16	71	4.6	2.2	4.3	比較例
17	4	40	80	0.16	190	3.8	1.5	3.0	本発明
	5	75	20	0.16					
18	6	22	80	0.16	145	4.2	0.9	3.1	本発明
	5	75	20						
19	6	22	30	0.16	170	3.9	1.4	2.9	本発明
	4	40	50						
	5	75	20						
20	4	40	70	0.17	210	3.7	1.1	2.9	本発明
	5	75	30						
21	4	40	90	0.16	131	4.1	1.5	3.2	本発明
	5	75	10						

【0403】

表 3 に示すように、ヨウ化銀含有率が 44 モル % のハロゲン化銀乳剤を用いても、実施例 1 と同様の結果となった。すなわち、同一波長の光に対して異なる感度を有するハロゲン化銀乳剤 4 ～ 6 を 2 種類以上使用した熱現像感光材料では、濃度 0.5 および 1.0 におけるガンマ値が小さくなり、軟らかな諧調を呈する良好な結果となった。

【0404】

(実施例 4)

— 露光から熱現像開始までの時間依存性 —

実施例 1 の熱現像感光材料 No. 6 を、FM-DPL の露光ユニットと熱現像ユニットを、最適に配置することにより、露光と同時、5 秒、15 秒、30 秒、60 秒、90 秒の露光から現像までの時間依存性を評価した。

露光から熱現像までの時間が 5 秒の時の感度を 100 として、露光と同時、15 秒、30 秒、60 秒、90 秒の場合の感度を相対値で表した。

また、実施例 1 と同様にガンマ値を求めた。また下記の方法で画質を評価した。

【0405】

《画質の評価》

熱現像感光材料の画像をマクベスTD904濃度計（可視濃度）により最低濃度 D_{min} をもとめ、 D_{min} より1.2高い光学濃度を与える露光量における均一画像を出力して濃度および銀色調の均一性を評価した。

A：均一な濃度と銀色調の画像であり好ましい。

B：わずかに濃淡と銀色調のムラが見える。

C：実用上許容できる範囲であるが、濃淡と銀色調のムラが見える。

D：明らかにスジ状の濃淡と銀色調のムラが見られ問題である。

結果を表4に示す。

【0406】

【表4】

		露光から熱現像までの時間に対する感度					
		90秒	60秒	30秒	15秒	5秒	露光と同時
相対感度		85	90	98	99	100	105
ガンマ値	D=0.5	2.0	1.7	1.5	1.5	1.4	1.3
	D=1.0	3.9	3.2	2.9	2.8	2.7	2.6
画質		C	B	B	B	A	A
		本発明	本発明	本発明	本発明	本発明	本発明

【0407】

表4に示したように、本発明の感光材料の画像形成方法において、露光から現像までの時間が短いほど高感であった。これは、露光後に潜像の安定性が高沃化銀の感光材料では比較的良好ではない為であり、露光後に短時間で現像することにより高感度な性能が得られることを示している。また、本発明の感光材料の画像形成方法において、露光から現像までの時間が短いほど軟らかな階調が得られ、画像濃度ムラや銀色調ムラの無い優れた画質が得られることがわかった。前記潜像の安定性が乳剤により異なるためであり、高感度乳剤ほど不安定なために露光から現像までの時間が長いと硬調になってしまう。しかしながら本発明の画像形成方法により優れた画質が得られることが示された。

【0408】

(実施例 5)

本発明の熱現像感光材料 No. 6 を、富士フイルムメディカル（株）ドライレーザーイメージャー D R Y P I X 7 0 0 0 の露光部に半導体レーザー光源として日亜化学工業の N L H V 3 0 0 0 E 半導体レーザーを実装し、ビーム径を $100\mu\text{m}$ に絞った。レーザー光の感光材料面での照度を 0 および $1\text{mW}/\text{mm}^2 \sim 1000\text{mW}/\text{mm}^2$ の間で変化させて 10^{-6} 秒で露光を行った。レーザー光の発振波長は 405nm であった。熱現像は 3 枚のパネルヒーターを $107^\circ\text{C} - 121^\circ\text{C} - 121^\circ\text{C}$ に設定し、熱現像時間 14 秒になるように現像した。

D R Y P I X 7 0 0 0 は、図 1、図 2 に示す本発明に係る画像形成装置の構成に相当する。露光した部分が熱現像されるまでの時間は 7 秒であった。得られた画像は、上記 F M - D P L に対して高感度で濃度、銀色調のムラが無い優れた画質であった。

【0409】**【発明の効果】**

本発明によれば、軟調な諧調を発現し、画像ムラの少ない出力画像の安定した熱現像感光材料、及びその画像形成方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】**【図 1】**

本実施の形態に係る画像記録装置の概略構成図である。

【図 2】

本実施の形態に係る搬送部及び走査部の概略構成図である。

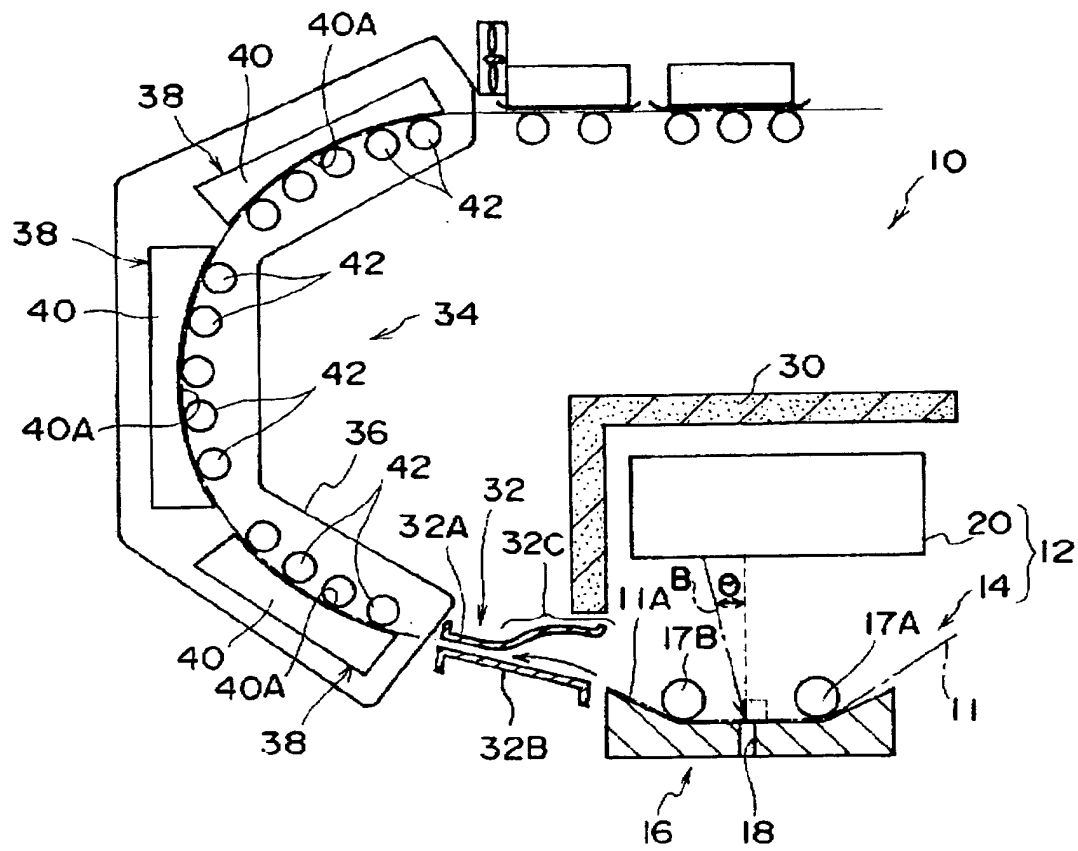
【符号の説明】

- 1 0 画像記録装置
- 1 1 シート状熱現像感光材料
- 1 1 A シート状熱現像感光材料の記録面
- 1 2 露光部
- 1 4 搬送部
- 1 6 ガイド板
- 1 6 A ガイド板水平面

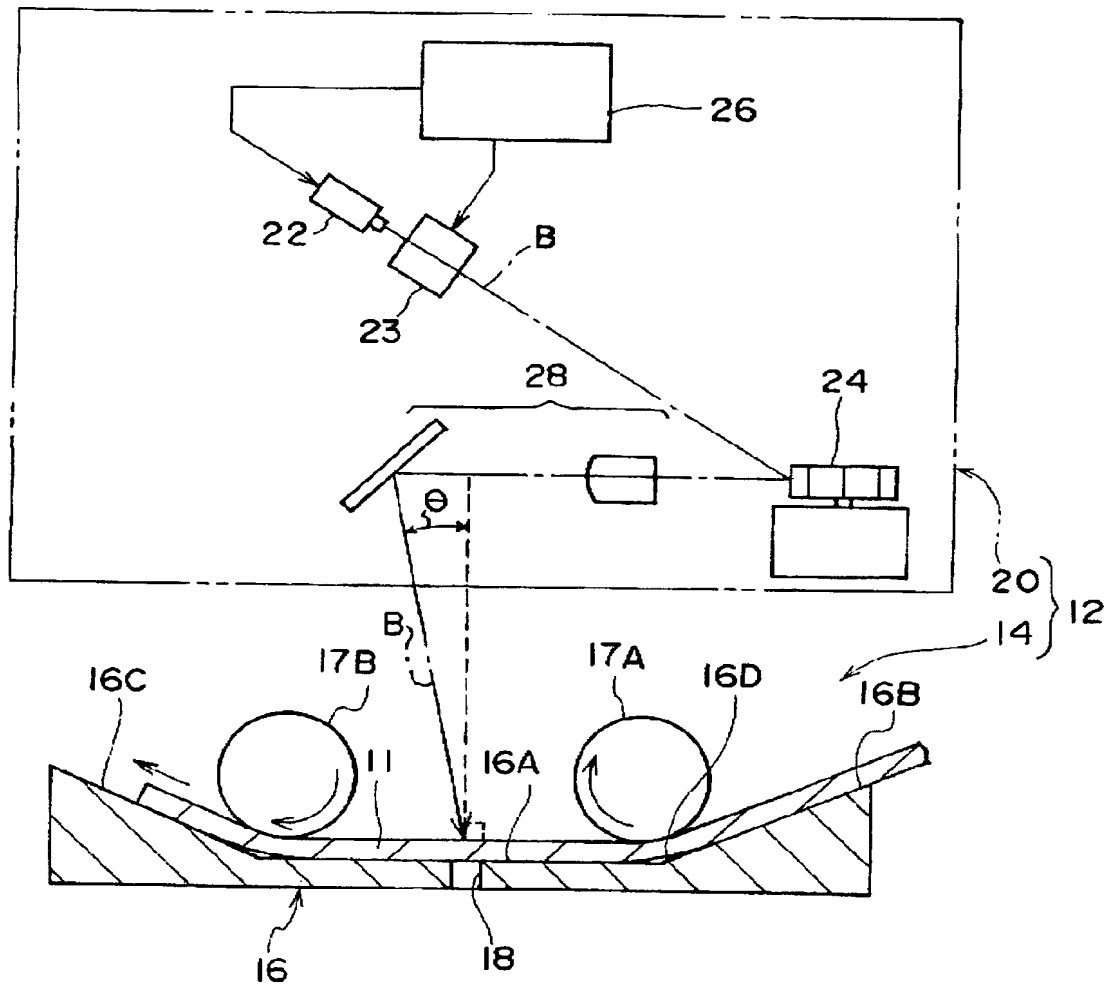
- 1 6 B ガイド板搬送方向上流側スロープ
- 1 6 C ガイド板搬送方向下流側スロープ
- 1 6 D ガイド板屈曲部
- 1 7 A 駆動ローラ
- 1 7 B 駆動ローラ
- 1 8 貫通溝
- 2 0 走査部（レーザ照射手段）
- 2 2 半導体レーザ
- 2 3 変調部
- 2 4 ポリゴンミラー
- 2 6 制御部
- 2 8 光学部材
- 3 0 断熱材
- 3 2 ガイド部
- 3 2 A ガイド上板
- 3 2 B ガイド低板
- 3 2 C 膨出部
- 3 4 熱現像部
- 3 6 ケーシング
- 3 8 現像ユニット
- 4 0 加熱プレート
- 4 0 A 加熱面
- 4 2 ローラ
- B レーザ光
- θ レーザ光入射角度

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 軟調な諧調を発現し、画像ムラの少ない出力画像の安定した熱現像感光材料、及びその画像形成方法を提供する。

【解決手段】 支持体の同一面上に感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、還元剤およびバインダーを含有する熱現像感光材料であって、同一露光波長の光に対して異なる感度を有する少なくとも 2 種の感光性ハロゲン化銀を含有し、かつ前記感光性ハロゲン化銀のヨウ化銀含有率が 5 モル % 以上 1 0 0 モル % 以下であることを特徴とする熱現像感光材料。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 2 6 7 8 6
受付番号	5 0 3 0 0 1 7 4 3 4 1
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0 0 9 0
作成日	平成 1 5 年 2 月 7 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100079049

【住所又は居所】 東京都新宿区新宿 4 丁目 3 番 1 7 号 H K 新宿ビル 7 階 太陽国際特許事務所

【氏名又は名称】 中島 淳

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【住所又は居所】 東京都新宿区新宿 4 丁目 3 番 1 7 号 H K 新宿ビル 7 階 太陽国際特許事務所

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【住所又は居所】 東京都新宿区新宿四丁目 3 番 1 7 号 H K 新宿ビル 7 階 太陽国際特許事務所

【氏名又は名称】 西元 勝一

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【住所又は居所】 東京都新宿区新宿 4 丁目 3 番 1 7 号 H K 新宿ビル 7 階 太陽国際特許事務所

【氏名又は名称】 福田 浩志

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 2 6 7 8 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社